

COURS ET EXERCICES DE CHIMIE DES SOLUTIONS

Nabila ALIOUANE-ZAIDI

2015/2016

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

SOMMAIRE

INTRODUCTION	5
CHAPITRE I NOTIONS FONDAMENTALES.....	6
I.1 Introduction.....	6
I.2 Expressions de concentration	6
I.3 Préparations des solutions	8
CHAPITRE II LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES	11
II.1 pH et acidité des solutions	11
II.1.1 Les solutions acides	12
II.1.2 Les solutions de bases	17
II.2 Calcul des pH des mélanges	22
II.2.1 Mélange de deux acides forts	22
II.2.2 Mélange de deux bases fortes	22
II.2.3 Mélange d'un acide fort et d'un acide faible	23
II.2.4 Mélange de deux acides faibles	23
II.3 Titrages acido-basiques	24
II.3.1 Titrage d'une solution d'acide faible AH par une solution de base forte représentée par l'ion HO^-	25
II.3.2 Titrage d'une solution de base faible A^- par une solution d'acide fort représentée par l'ion H_3O^+	25
II.3.3 Titrage d'une solution d'acide fort (ou de base forte) par une solution de base forte (ou d'acide fort)	26
II.3.4 Diagramme de prédominance des espèces	26
II.4 Les solutions «Tampon»	27
II.5 Exercices d'application	29
II.6 Récapitulatif des calculs du pH.....	30
II.7 Les indicateurs colorés	30
II.8 Le degré de dissociation	31

II.8.1 Définition du degré de dissociation.....	31
II.8.2 Signification du degré de dissociation.....	33
II.8.3 Cas particuliers	33
II.8.4 Dépendance du degré d'ionisation de la concentration	34
Chapitre III LA SOLUBILITE	36
III.1 Définition du produit de solubilité	36
III.2 Règles de Précipitation.....	37
III.3 Relation entre solubilité molaire et produit de solubilité	37
III.4 Les facteurs qui affectent la solubilité.....	38
III.4.1 Influence de la Température	38
III.4.2 Effet d'ion commun	39
III.4.3 Précipitation de deux ou plusieurs ions par un même ion (effet de formation d'un autre précipité)	39
III.4.4 Influence du pH sur la solubilité d'un sel peu soluble	40
III.4.5 Stabilité relative d'un précipité	42
Chapitre IV LES COMPLEXES	45
IV.1 Définition.....	45
IV.2 Règles de nomenclature.....	45
IV.2.1 Ligand	45
IV.2.2 Le complexe est positif ou neutre.....	45
IV.2.3 Le complexe est négative	46
IV.3 Stabilité des complexes.....	46
IV.3.1 Constante de dissociation	46
IV.4 Diagramme de prédominance des espèces	48
IV.5 Facteurs influençant la stabilité d'un complexe	48
IV.5.1 Compétition entre complexes d'un même ion central	48
IV.5.2 Compétitions entre complexes d'un même ligand	49
IV.6 Influence du pH	50
IV.7 Dosage complexométrique	51
Chapitre V REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION.....	53

V.1 Équilibres redox.....	53
V.1.1 Couples redox.....	53
V.1.2 Couples redox de l'eau	55
V.2 Piles électrochimiques	56
V.2.1 Définitions	56
V.2.2 Pile Daniell.....	56
V.2.3 Potentiel de l'électrode.....	58
V.2.4 Potentiel standard.....	58
5.2.5 Relation entre la force électromotrice d'une pile et l'enthalpie libre ΔG_r de réaction	59
5.2.6 Formule de NERST du potentiel d'électrode	59
V.3 Prévion d'une réaction redox	62
V.4 Paramètre influençant le potentiel d'électrode	63
V.4.1 Influence du pH sur le potentiel d'électrode	63
V.4.2 Influence du K_s sur le potentiel d'électrode	64
V.4.3 Influence du K_i sur le potentiel d'électrode	64
V.5 Application de l'oxydo-réduction.....	65
V.5.1 Classification des couples redox	65
V.5.2 Relation entre les potentiels de couples redox dépendant.....	67
V.5.3 Détermination de la constante d'équilibre	67
V.6 Les diagrammes d'oxydoréduction	68
V.6.1 Diagramme de prédominance des espèces	68
V.6.2 Titrage redox	69
Série TD N°1.....	71
Série TD N°2.....	72
Série TD N°3.....	73
Série TD N°4.....	74
Série TD N°5.....	75
Références bibliographique	76

INTRODUCTION

Ce cours s'adresse principalement aux étudiants de la deuxième année licence de la faculté de technologie. Son usage est évidemment possible pour les étudiants de chimie, biologie ...

Connaître la chimie des acides et des bases est essentiel pour comprendre le fonctionnement de nombreuses réactions chimiques, et en particulier de la plupart des réactions biochimiques. On utilisera une définition classique des acides et des bases, qui fait jouer à l'eau un rôle clé dans la chimie acide-base. On introduit ensuite le concept de pH, qui est une mesure commode de l'acidité d'une solution. On montrera ce qui amène à distinguer, parmi les acides, des acides dits faibles et d'autres dits forts, de même pour les bases. Le thème central est le calcul du pH d'une solution en fonction de la concentration en acide ou en base. Il s'agit aussi de définir la solubilité d'un soluté et la complexation. Enfin, on a abordé un chapitre sur les réactions d'oxydo-réduction

Le présent travail traite les chapitres suivant :

Chapitre I: Notions fondamentales,

Chapitre II: Les réactions acido-basiques

Chapitre III : La solubilité

Chapitre IV: Les complexes

Chapitre V: L'oxydo- réduction

CHAPITRE I NOTIONS FONDAMENTALES

I.1 Introduction

- Une solution: est un mélange homogène de deux ou plusieurs espèces chimiques pures (sans qu'il y ait de réaction chimique). Exemple: sel ou sucre dans l'eau. Le sucre ou le sel se dissout dans l'eau en formant une solution homogène. Mais si l'on continue à rajouter du sucre ou du sel, on peut atteindre un point où l'on peut remarquer une solution homogène et un solide au fond du récipient; en ce point on dit que le seuil de solubilité est atteint (on définira plus tard la solubilité),
- Un solvant: c'est un milieu dispersant; en général le liquide dans lequel se fait la solution.
- Un soluté: c'est le corps dissous (dispersé); peut être un solide (sucre, sel), un liquide (HCl) ou un gaz (O₂, N₂).

Le solvant est habituellement la substance qui se trouve en plus grande quantité.

I.2 Expressions de concentration

La concentration exprime la quantité de substance par unité de volume

- **concentration molaire ou molarité « C_M » ou M:** c'est le nombre de mole de soluté (n) par unité de volume de solution

$$C_M = \frac{n}{\text{volume de solution}} \text{ [mol/l]}$$

- **concentrations massiques « C_m »:** c'est le nombre de gramme de soluté (m) par litre de solution

$$C_m = \frac{m}{V} \text{ [g/l]}; \quad C_M = \frac{C_m}{M} \quad \text{M: masse molaire du soluté,}$$

- **concentrations normales (Normalité (N)):** c'est le nombre d'équivalent gramme d'un acide, d'une base, d'un réducteur ou d'un oxydant contenu dans 1l de solution

$$N = \frac{\text{nombre d'équivalent gramme}}{1l \text{ de solution}}$$

6

$$N = \frac{m}{M_{eq} \cdot V} \text{ avec } M_{eq} = \frac{C_M}{Z}; \quad (M_{eq} : \text{masse équivalente})$$

$$N = \frac{m \cdot Z}{M \cdot V} = C_M \cdot Z$$

Signification de Z:

- Dans le cas d'un acide: Z est le nombre de protons H^+ mis en jeu.
Exemple; HCl (Z=1); H_2SO_4 (Z=2); H_3PO_4 (Z=3).
- Dans le cas d'une base: Z est le nombre des ions OH^- mis en jeu.
Exemple NaOH (Z=1); $Ca(OH)_2$ (Z=2), Dans 1 cas des sels: Z est le nombre de cations métalliques multiplié par la valence de ce métal. Exemple: Na_2SO_4 (Z=2 $\times$ (+1)=2)
($2Na^+$; SO_4^{2-}); $M_{eq}(Na_2SO_4) = M_{Na_2SO_4} / 2$
- Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction; Z est le nombre d'électrons cédés ou captés.
Exemple: $KMnO_4$ Z=5, $KMnO_4 + 5e \rightarrow Mn^{2+}$

- La molalité (M):** elle exprime la quantité de soluté contenue dans kg de solvant

$$M = \frac{\text{nombre de moles de soluté}}{\text{masse du solvant (kg)}}$$

- Pourcentages massique, volumique**

$$\% \text{massique} = \frac{\text{masse de soluté (g)}}{\text{masse de solution (g)}} \times 100$$

$$\% \text{volumique} = \frac{\text{volumede soluté (mL)}}{\text{volume de solution (mL)}} \times 100$$

- La fraction molaire :** La fraction molaire d'un composant d'une solution ou d'un échantillon est le nombre de moles de ce composant rapporté au nombre total de moles de la solution ou de l'échantillon, Son symbole est X. Soit n_1 le nombre de moles de soluté et le nombre de moles de solvant.

Dans ce cas, la fraction molaire du soluté sera : $X_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$

De même, la fraction molaire du solvant sera : $X_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$

Avec $X_1 + X_2 = 1$

NB: Ces notions peuvent aisément se généraliser à des solutions contenant plusieurs solutés. Il apparaîtra que la somme des fractions molaires de tous les constituants d'un système est égale à l'unité.

- **La densité « d »**

La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique de la solution ρ à la masse volumique du solvant

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solvant}}}$$

C'est une grandeur sans dimension. Dans le cas d'une solution aqueuse ρ_{solvant} est 1 g/cm^3 .

I.3 Préparations des solutions

Enoncé

Exercice 1

On dispose d'une solution d'acide sulfurique à 96% de pureté dont la densité est égale à 1,83 ($M(\text{H}_2\text{SO}_4)=98\text{ g.mole}^{-1}$). Quels sont les volumes d'eau et d'acide à mélanger, si l'on veut obtenir 1 litre de H_2SO_4 à $1,79\text{ mol.L}^{-1}$

Exercice 2

On dispose d'une solution d'acide acétique de densité égale à 1,14 et de pureté égale à 99,8%. Quel volume occupe 100g de cet acide ? Quelle est sa molarité ? Donnée: $M(\text{CH}_3\text{COOH})= 60\text{ g.mole}^{-1}$

Exercice 3

On dispose d'une solution à $1,75\text{ mol.L}^{-1}$. Quel volume de cette solution et quel volume d'eau doit-on mélanger pour obtenir :

- a- 0,500 L de solution à 0,75 mol,L⁻¹
- b- 0,75 L de solution à 0,5 mol,L⁻¹
- c- 1 L de solution à 0,375 mol,L⁻¹

Corrigé

Exercice 1

1mole de H₂SO₄ pèse 98 g et 1 litre d'H₂SO₄ pèse 1,8310³ g soit 1830 g. La concentration initiale en molarité de H₂SO₄ est donc pour 100% de pureté

$$C_i = n_i/V = (1830/98)/1 = 18,67 \text{ mol,L}^{-1}$$

Soit en tenant compte du degré de pureté: 96%, C'_i = 0,96; C_i = 17,63 mol,L⁻¹ = 35,86 N (H₂SO₄ est un diacide fort) donc une solution qui contient 1 mole par litre libère 2 moles d'ions H₃O⁺ par litre). Il faut donc prendre 100 ml d'H₂SO₄ et 900 mL d'eau car $1,79 = C_i/10$

Exercice 2

1 litre de CH₃COOH à 99,8% de pureté pèse 1,14 x 0,998 = 1138g. Donc 100g de cet acide occupe un volume V égale à $V = 100 / 1138 = 8,7910^{-2} \text{ L}$ d'où V=87,9 mL,

Calcul de la molarité de l'acide

$$C_i = (n_i/V)/0,998$$

$$C_i = [(1140/60)/1]0,998 = 18,96 \text{ mol/L}$$

Exercice 3

Lors de la dilution, on a conservation du nombre de mole d'ions H₃O⁺: $n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f$

(indice i: avant la dilution ; indice f : après dilution)

Dans les trois cas 1) ; 2) et 3) ; on constate que n_f conserve la même valeur, on en déduit donc V_i,

$$1,75 V_i = 0,75 \times 0,50 = 0,50 \times 0,75 = 0,375 \times 1 \text{ d'où } V_i = 0,214 \text{ L}$$

Le volume d'eau à ajouter est donc dans chaque cas égal à :

a) $V_e = V_f - V_i = 0,286 \text{ L}$

b) $V_e = V_f - V_i = 0,536 \text{ L}$

c) $V_e = V_f - V_i = 0,786 \text{ L}$

CHAPITRE II LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

II.1 pH et acidité des solutions

Nous allons dans ce paragraphe établir le lien entre le pH et l'acidité ou la basicité d'une solution,

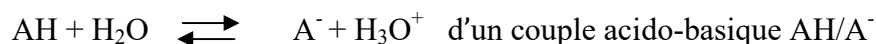
Une solution aqueuse est dite «**neutre**» si elle contient autant d'ions hydroniums H_3O^+ que d'ions hydroxyde OH^- .

Une solution est dite «**acide**» si elle contient plus d'ions H_3O^+ que d'ions OH^-

Une solution est dite «**basique**» si elle contient plus d'ions OH^- que d'ions H_3O^+

A 25 °C, une solution aqueuse est acide si $\text{pH} < 7$, neutre si $\text{pH} = 7$, basique si $\text{pH} > 7$:

Soit l'équilibre d'hydrolyse:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

D'après l'expression de K_a , $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} K_a$ sachant que $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log[\text{A}^-]/[\text{AH}] \quad (\text{Eq,1})$$

Pour les raisonnements utilisés dans les réactions acido-basiques, il est important de poser un certain nombre d'équations et de faire des approximations de façon à pouvoir résoudre les exercices. Ces équations portent des noms particuliers, Il s'agit:

- de la loi d'action de masse, correspondant à l'expression de K_a , constante d'équilibre
- du produit ionique de l'eau ou autoprotolyse de l'eau: K_e
- de l'électroneutralité : dans cette équation, on écrit l'égalité suivante: la somme des concentrations des espèces chargées positivement est égale à la somme des concentrations des espèces chargées négativement,

- de la conservation de la matière: dans cette équation, on écrit que la concentration initiale d'un composé est égale à la somme des concentrations de ce composé et de son conjugué, formé au cours de la réaction considérée.

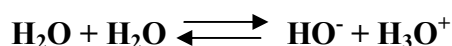
II.1.1 Les solutions acides

Soit la réaction acido-basique:



Les deux couples acido-basiques mis en jeu sont AH/A^- et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Il s'agit en fait d'une réaction d'hydrolyse.

La réaction acido-basique se produisant en solution aqueuse coexiste à tout instant avec l'équilibre de dissociation de l'eau:



Un inventaire rapide nous indique que 5 espèces sont présentes en solution: AH , H_2O , A^- , OH^- et H_3O^+ . Les concentrations de ces espèces sont reliées entre elles par quatre relations :

- La loi d'action de masse: $K_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$
- Le produit ionique de l'eau: $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$
- L'équation d'électroneutralité, appliquée à la solution: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$
- La conservation de la matière: $C_a = [\text{A}^-] + [\text{AH}]$ avec C_a , la concentration initiale en acide.

On cherche à exprimer la concentration en ion hydronium, H_3O^+ en fonction de paramètres connus tels que K_a , K_e et C_a .

D'après l'expression du produit ionique: $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$

En remplaçant $[\text{OH}^-]$ dans l'expression d'électroneutralité, il vient:

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

En remplaçant $[\text{A}^-]$ par son expression dans la relation de conservation de la matière, on a:

$$[\text{AH}] = C_a - ([\text{H}_3\text{O}^+] - (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])) = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

On a ainsi obtenu une expression pour $[A^-]$ et $[AH]$ qu'on utilise dans l'expression de la loi d'action de masse:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$K_a = \frac{([H_3O^+] - \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]}\right)) \times [H_3O^+]}{C_a - [H_3O^+] + \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]}\right)}$$

$$K_a = \frac{([H_3O^+]^2 - K_e)[H_3O^+]}{C_a[H_3O^+] - [H_3O^+]^2 + K_e}$$

$$K_a = \frac{([H_3O^+]^3 - K_e[H_3O^+])}{C_a[H_3O^+] - [H_3O^+]^2 + K_e}$$

$$K_a C_a [H_3O^+] - K_a [H_3O^+]^2 + K_a K_e = [H_3O^+]^3 - K_e [H_3O^+]$$

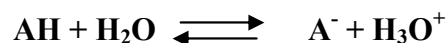
$$[H_3O^+]^3 - K_e [H_3O^+] - K_a C_a [H_3O^+] + K_a [H_3O^+]^2 - K_a K_e = 0$$

$$[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_e + C_a K_a) [H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

Ainsi le calcul du pH, c'est-à-dire la détermination de la concentration en ion H_3O^+ , consiste donc à résoudre une équation du 3^{ème} degré. Nous pouvons généralement obtenir beaucoup plus simplement des solutions approchées très satisfaisantes en faisant un certain nombre d'approximations, conduisant à des simplifications qui doivent être justifiées. Ainsi, nous distinguerons plusieurs cas,

II.1.1.1 Cas des acides faibles

Soit l'équilibre acido-basique suivant:



On peut calculer facilement le pH d'une telle solution, si deux approximations sont faites,

1^{ère} approximation: Les ions hydroniums produits par la dissociation de l'eau peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide. Cette hypothèse est vérifiée si la valeur du pH de la solution d'acide est $\leq 6,5$.

2^{ème} approximation: L'acide est suffisamment peu dissocié (suffisamment faible) pour pouvoir négliger $[A^-]$ devant $[AH]$, On peut considérer que cette 2^{ème} approximation est vérifiée si $[AH]/[A^-] \geq 10$, Ainsi, en utilisant la loi d'action de masse, il vient:

$$K_a/[H_3O^+] \leq 10^{-1}; \text{ Ce qui correspond à } \log K_a / \log [H_3O^+] \leq -1$$

$$\text{Il vient alors: } \log K_a - \log [H_3O^+] \leq -1$$

$$\text{Donc } -\log [H_3O^+] \leq -\log K_a - 1$$

$$\text{La 2^{ème} approximation est donc vérifiée si } \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$$

Si ces deux approximations sont vérifiées, en négligeant $[A^-]$ devant $[AH]$ (car l'acide très peu dissocié), l'équation de conservation de la matière devient:

$$C_a = [AH], \text{ avec } C_a \text{ la concentration initiale en acide}$$

$$\text{En négligeant } [OH^-] \text{ devant } [H_3O^+], \text{ l'équation d'électroneutralité devient: } [H_3O^+] = [A^-]$$

En remplaçant dans la loi d'action de masse:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

On obtient

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[AH]}$$

$$\text{d'où} \quad [H_3O^+]^2 = K_a [AH] = K_a C_a$$

alors:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_a)$$

$$\text{si } \text{pH} \leq 6,5 \text{ et } \text{pH} \leq (\text{p}K_a - 1)$$

Cas n°1 : La première approximation n'est pas vérifiée

On ne peut donc plus négliger les ions hydronium H_3O^+ venant de la dissociation de l'eau, Cependant, l'acide peut toujours être considéré comme très peu dissocié. Nous avons ainsi les équations suivantes:

$$C_a = [AH] + [A^-] + [OH^-] \text{ avec } C_a, \text{ concentration initiale en acide}$$

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$K_e = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

On a ainsi : $K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) [\text{H}_3\text{O}^+] / C_a$

$$K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]) / C_a = ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e) / C_a$$

On obtient donc l'équation suivante: $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = C_a K_a + K_e$

Cas n°2 : La deuxième approximation est vérifiée

La concentration en ions hydronium H_3O^+ venant de la dissociation de l'eau est négligeable devant celle venant de la dissociation de l'acide. Par contre, l'acide est suffisamment dissocié dans ce cas et sa base conjuguée doit être considérée dans la relation de conservation de la matière.

Nous avons ainsi les équations suivantes:

$C_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$ avec C_a : concentration initiale en acide

L'électroneutralité: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$K_e = [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

En remplaçant $[\text{AH}]$ et $[\text{A}^-]$ dans l'expression de la constante d'acidité K_a , il vient

$C_a - [\text{A}^-] = [\text{AH}]$ donc $[\text{AH}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$

Nous avons ainsi $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$

On obtient ainsi une équation du second degré:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0$$

Application:

Calcul d'une solution centimolaire de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$), Comme les ions chlorures Cl^- sont neutres, du point de vue acido-basique, seuls interviennent les ions NH_4^+ dans la détermination du pH. Le pH est celui d'un acide faible:

$\text{pK} = 9,2$, introduit à la concentration de 0,01 M, alors $\text{pH} = 9,2 / 2 - \frac{1}{2} \log 10^{-2} = 5,6$

II.1.1.2 Cas des acides forts

Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau. Si sa concentration initiale est très supérieure à 10^{-7} M, alors les ions hydronium H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau, peuvent être

négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide, Par voie de conséquence, on néglige les ions hydroxyde OH^- venant de l'eau devant la base conjuguée,

L'équation d'électroneutralité devient ainsi: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

Comme l'acide est entièrement dissocié, nous avons: $[\text{A}^-] \gg [\text{AH}]$

Et par l'équation de conservation de la matière, on a: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$

Ainsi : **$\text{pH} = -\log C_a$**

Puisqu'au cours de la dissociation de l'eau, la production des ions hydronium H_3O^+ est la même que celle des ions hydroxyde OH^- , on peut considérer que les ions hydronium venant de la dissociation de l'eau sont négligeables devant ceux venant de la dissociation de l'acide, si et seulement si:

$[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{OH}^-] \geq 10$ soit encore en multipliant le rapport par $[\text{H}_3\text{O}^+]$, il vient

$[\text{H}_3\text{O}^+]^2/[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \geq 10$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+]^2/K_e \geq 10$

C'est-à-dire $\text{pH} \leq 6,5$ car $K_e = 10^{-14}$ et $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Autre raisonnement :

Les acides forts sont totalement dissociés dans l'eau, le seul couple acido-basique existant est en fait $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{p}K_a = -1,75$, C_a est la concentration initiale de la solution d'acide,

D'après l'équation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{A}^-]/[\text{AH}]$, on a $[\text{AH}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$; $[\text{H}_2\text{O}]$ correspond pratiquement au nombre de molécules d'eau par litre de solution diluée, soit $1000/18 = 55,5$ (masse d'un litre d'eau/masse molaire d'une molécule d'eau = nombre de mole. L^{-1})

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{A}^-]/[\text{AH}] = \text{p}K_a + \log [\text{A}^-] - \log [\text{AH}]$$

$$\text{pH} = -1,75 + \log [\text{H}_2\text{O}] - \log C_a = -1,75 + \log (1000/18) - \log C_a = -1,75 + 1,75 - \log C_a$$

Dès lors, on retrouve:

$$\text{pH} = -\log C_a$$

II.1.1.3 Cas des Polyacides, mélanges d'acides

Un polyacide (diacide, triacide...) participe successivement à plusieurs couples acido-basiques de pK différents, en libérant ses protons, Il se comporte ainsi comme un mélange d'acides, pour lequel l'acide le plus fort impose la concentration en ion hydronium et donc le pH du milieu.

II.1.1.4 Cas des ampholytes

Les ampholytes sont des espèces qui présentent les deux caractères, acide et base; par exemple l'ion hydrogènesulfate HSO_4^- est la base du couple $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ et l'acide du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$.

Soit une solution d'un ampholyte HA^- de concentration c. HA^- est la base du couple $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ (pK_{a1}) et l'acide du couple $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ (pK_{a2})

On écrit la réaction entre la base la plus forte et l'acide le plus fort présents dans le milieu:



Sa constante d'équilibre est :

$$K = [\text{H}_2\text{A}][\text{A}^{2-}] / [\text{HA}^-]^2 = K_{a2}/K_{a1}$$

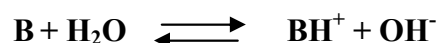
Le bilan de la réaction (1) donne $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$

Donc $K_{a2}.K_{a1} = ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]/[\text{HA}^-])([\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]/[\text{H}_2\text{A}]) = [\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{A}^{2-}]/[\text{H}_2\text{A}] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$
d'où

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

II.1.2 Les solutions de bases

Soit la réaction acido-basique suivante:



Les couples acido-basiques mis en jeu sont BH^+/B et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

Un inventaire des espèces en solution nous donne les espèces suivantes: B, H_2O , BH^+ et OH^- ,

Ecrivons tout d'abord les différentes équations, appliquées à une solution basique. En appliquant les lois d'action de masse (constante d'acidité) (1), de l'autoprotolyse de l'eau (2), de l'électroneutralité (3) et celle de la conservation de la matière (4), nous avons les équations suivantes:

$$K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+] \quad (1)$$

$$K_e = [OH^-] [H_3O^+] \quad (2)$$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \quad (3)$$

$$C_b = [B] + [BH^+], \text{ avec } C_b \text{ concentration initiale en base} \quad (4)$$

$$\text{d'après (3)} [BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$$

$$\text{Et d'après (2)} [OH^-] = K_e / [H_3O^+]$$

$$\text{Alors } [BH^+] = (K_e / [H_3O^+]) - [H_3O^+] \quad (5)$$

$$\text{De plus, d'après (4)} [B] = C_b - [BH^+]$$

$$\text{En utilisant (5); } [B] = C_b - [(K_e / [H_3O^+]) - [H_3O^+]] \quad (6)$$

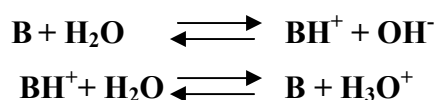
Ainsi: En remplaçant [B] (6) et [BH⁺] (5) dans (1)

$$\text{On obtient: } [H_3O^+]^3 + (K_a + C_b) [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

Nous avons une équation du 3^{ème} degré. Les mêmes approximations que celles faites précédemment permettent de simplifier l'obtention d'une solution approchée.

II.1.2.1 Cas des bases faibles

Soit la réaction acido-basique suivante:



Le calcul du pH est facilement résolu si les deux approximations sont vérifiées:

1^{ère} approximation: La solution est suffisamment basique. Alors, les ions hydronium H_3O^+ peuvent être négligés devant les ions hydroxyde OH^- . Par définition, cette hypothèse est vérifiée si le $pH \geq 7$.

2^{ème} approximation: La base est suffisamment faible, alors, la concentration $[BH^+]$ est négligeable devant celle de $[B]$. Cette 2^{ème} approximation est vérifiée si $[B] / [BH^+] \geq 10$. En utilisant la loi d'action de masse: $K_a/[H_3O^+] \leq 10$.

La 2^{ème} loi est valable si $pH \geq (pK_a + 1)$

Si les deux approximations sont vérifiées alors:

- l'équation d'électroneutralité (1)

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \text{ devient: } [OH^-] = [BH^+]$$

- L'équation de conservation de la matière (2)

$$C_b = [B] + [BH^+] \text{ devient } C_b = [B]$$

- La loi d'action de masse (3)

$$K_a = [B] [H_3O^+]/[BH^+] \text{ devient } K_a = C_b [H_3O^+]/[BH^+]$$

$$K_a = C_b [H_3O^+]/[OH^-] = C_b [H_3O^+]^2/K_e$$

$$\text{et } [H_3O^+]^2 = K_a K_e / C_b$$

$$\text{il vient } [H_3O^+] = \sqrt{(K_a K_e / C_b)}; pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pH = -\log(K_a K_e / C_b)^{1/2} = -1/2 \log(K_a K_e / C_b) = -1/2 \log K_a - 1/2 \log K_e + 1/2 \log C_b$$

$$pH = 1/2 (pK_a + 14 + \log C_b) \text{ avec } K_e = 10^{-14}$$

Nous avons donc:

$$pH = 1/2 (14 + pK_a + \log C_b)$$

$$\text{Si } pH \geq 7 \text{ et } pH \geq (pK_a + 1)$$

Cas n°1 : La première approximation n'est plus vérifiée

La concentration des ions hydronium H_3O^+ ne peut plus être négligée devant celle des ions hydroxyde OH^- . Cependant, on peut considérer la base comme suffisamment peu dissociée.

Repartons des équations:

$$\text{L'équation d'électroneutralité (1) } [OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$$

$$\text{L'équation de conservation de la matière (2) devient } C_b = [B]$$

$$\text{La loi d'action de masse (3) } K_a = [B] [H_3O^+]/[BH^+]$$

$$\text{L'autoprotolyse de l'eau (4) } K_e = [OH^-] [H_3O^+] = 10^{-14}$$

Nous obtenons alors:

$$K_a = [B] [H_3O^+]/[BH^+] \text{ avec } [B] = C_b, \text{ il vient:}$$

$K_a = C_b [H_3O^+]/[BH^+]$ avec $[BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$, on obtient

$K_a = C_b [H_3O^+]/[OH^-] - [H_3O^+]$ avec $[OH^-] = K_e / [H_3O^+]$. Alors

$$K_a = C_b [H_3O^+]/[(K_e / [H_3O^+]) - [H_3O^+]]$$

Nous avons donc l'expression suivante:

$$[H_3O^+]^2 = K_a K_e / (C_b + K_a)$$

Cette expression nous permettra de calculer la valeur du pH, puisque $pH = -\log [H_3O^+]$

Cas n°2: La deuxième approximation n'est plus vérifiée

Si la solution est suffisamment basique, on peut toujours négliger les ions hydronium H_3O^+ devant les ions hydroxyde OH^- , mais la base est suffisamment dissociée dans ce cas et son acide conjugué doit être considéré dans l'expression de la conservation de la matière. Nous avons ainsi les équations suivantes:

D'après (2) $C_b = [B] + [BH^+]$

D'après (1) $[BH^+] = [OH^-]$

D'après (3) $K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+]$

D'après (4) $K_e = [OH^-] [H_3O^+]$

Nous obtenons ainsi:

D'après (3) $K_a = (C_b - [BH^+]) \times [H_3O^+] / [BH^+]$ avec (1) $[BH^+] = [OH^-]$, il vient

$$K_a = (C_b - [OH^-]) \times [H_3O^+] / [OH^-] \text{ avec (4) } [OH^-] = K_e / [H_3O^+]$$

$$K_a = (C_b - K_e / [H_3O^+]) [H_3O^+] / K_e / [H_3O^+]$$

Nous avons ainsi une équation du second degré:

$$C_b [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_a K_e = 0$$

La résolution de cette équation du second degré permettra d'obtenir tout d'abord la valeur de $[H_3O^+]$ et ensuite celle du pH puisque $pH = -\log [H_3O^+]$

Autre raisonnement pour le calcul du pH:

La base faible est très peu dissociée dans l'eau et le nombre d'ions hydronium H_3O^+ captés est très faible.

Ainsi: $[\text{BH}^+] = \varepsilon$ (négligeable), comme il existe des quantités équivalentes d'ion hydroxyde OH^- et d'acide conjugué: alors $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ (car la fraction hydrolysée de B est faible). La conservation de la matière:

$$[\text{B}] + [\text{BH}^+] = C_b$$

$$[\text{B}] = C_b \text{ car } [\text{BH}^+] = \varepsilon \text{ (} C_b \text{ est la concentration initiale de la solution de base)}$$

Comme

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log[\text{B}]/[\text{BH}^+]$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log C_b / [\text{OH}^-]$$

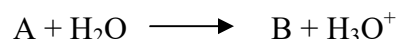
et comme $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+]$ soit $\log [\text{OH}^-] = \text{pH} - 14$.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (C_b / [\text{OH}^-]) = \text{pK}_a + \log C_b - \log [\text{OH}^-] = \text{pK}_a + \log C_b - \text{pH} - 14$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log C_b)$$

II.1.2.2 Cas des bases fortes

La réaction



est quantitative et le seul couple qui intervient est $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ de $\text{pK}_a = 15,75$. ($14 + \log 55,5$)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log[\text{B}]/[\text{A}]$$

avec ce couple acido-basique, l'expression devient

$$\text{pH} = 15,75 + \log[\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$$

$\text{pH} = 15,75 - 1,75 + \log C_b$ avec $\log [\text{H}_2\text{O}] = 1,75$ et C_b : concentration initiale de base forte

$$\text{pH} = 14 + \log C_b$$

Si la concentration totale de $[\text{OH}^-]$ est C_b , alors $\text{pOH} = -\log C_b$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log C_b$$

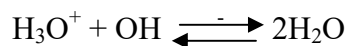
Remarque: En présence d'un mélange de bases, c'est la base la plus forte qui impose la concentration en OH^- et donc son pH.

II.2 Calcul des pH des mélanges

II.2.1 Mélange de deux acides forts

HA₁ est un acide fort de concentration C₁

HA₂ est un acide fort de concentration C₂



$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Espèces en solution A₁⁻, A₂⁻ ; H₃O⁺ et OH⁻

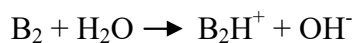
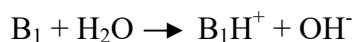
Bilan de matière [A₁⁻] = C₁ ; [A₂⁻] = C₂

Bilan électrique [H₃O⁺] = [OH⁻] + [A₁⁻] + [A₂⁻] = [OH⁻] + C₁ + C₂

Approximation [OH⁻] << [H₃O⁺] donc [H₃O⁺] = C₁ + C₂

$$\text{pH} = -\log(C_1 + C_2)$$

II.2.2 Mélange de deux bases fortes



$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Bilan de matière: [B₁H⁺] = C₁ [B₂H⁺] = C₂

Bilan électrique [OH⁻] = [H₃O⁺] + [B₁H⁺] + [B₂H⁺] = [H₃O⁺] + C₁ + C₂

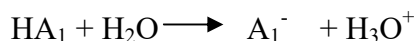
Approximation [OH⁻] << [H₃O⁺] donc [OH⁻] = C₁ + C₂

$$\text{pH} = \text{pK}_e - \log(C_1 + C_2)$$

II.2.3 Mélange d'un acide fort et d'un acide faible

HA₁ est un acide fort de concentration C₁

HA₂ est un acide faible de concentration C₂



$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_a = [\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}_2]$$

Bilan de matière $[\text{A}_1^-] = C_1$; $[\text{HA}_2] + [\text{A}_2^-] = C_2$

Bilan électrique $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-]$

1^{ère} approximation $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = C_1 + [\text{A}_2^-]$

2^{ème} approximation $K_a/C_2 < 5,10^{-2}$ donc $[\text{HA}_2] = C_2$

$$K_a = [\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+] / C_2 \Rightarrow [\text{A}_2^-] = K_a C_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

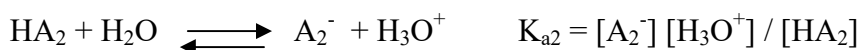
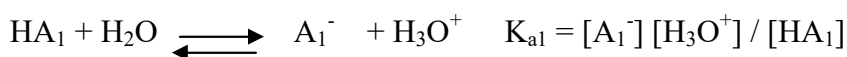
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + K_a C_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{D'où } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_1[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_2 = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/2(C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2})$$

$$\text{pH} = -\log(1/2(C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_a C_2}))$$

II.2.4 Mélange de deux acides faibles



$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Les espèces en solution A_1^- ; A_2^- ; H_3O^+ ; OH^- ; HA_2 et HA_1

Bilan de matière $[\text{HA}_1] + [\text{A}_1^-] = C_1$; $[\text{HA}_2] + [\text{A}_2^-] = C_2$

Bilan électrique $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-]$

On suppose que les deux approximations suivantes sont vérifiées :

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]; \quad K_{a1}/C_1 < 5,10^{-2}; \quad K_{a2}/C_2 < 5,10^{-2}$$

$$[\text{HA}_1] = C_1 \Rightarrow K_{a1} = [\text{A}_1^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / C_1 \Rightarrow [\text{A}_1^-] = K_{a1} C_1 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HA}_2] = C_2 \Rightarrow K_{a2} = [\text{A}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / C_2 \Rightarrow [\text{A}_2^-] = K_{a2} C_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = K_{a1} C_1 / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a2} C_2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

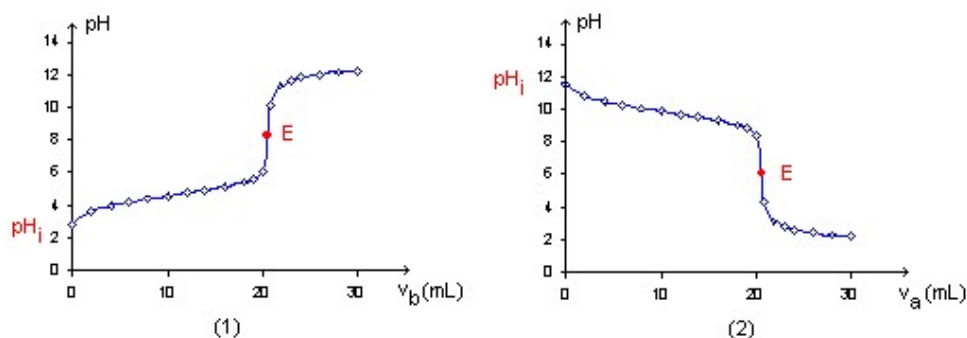
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -1/2 \log(K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)$$

II.3 Titrages acido-basiques

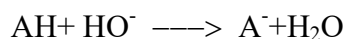
Titre une solution d'acide consiste à déterminer la concentration de l'acide dans cette solution. On utilise pour cela une solution de base de concentration connue appelée solution titrante. Allure générale de la courbe de titrage, (Suivi pH métrique)



A l'équivalence E, la quantité de matière de l'espèce à titrer et la quantité de matière de l'espèce titrante ont été mélangées et ont réagi dans les proportions stœchiométriques. Avant l'équivalence la solution titrée est en excès dans le bécher; après l'équivalence la solution titrante est en excès dans le bécher. On écrira à l'équivalence E: Quantité de matière d'acide = Quantité de matière de base soit $C_a V_a = C_b V_b$.

II.3.1 Titrage d'une solution d'acide faible AH par une solution de base forte représentée par l'ion HO⁻

L'équation de la réaction de neutralisation est donnée comme suit:



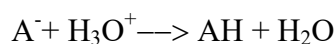
La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces AH et HO⁻ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que la base A⁻. Le pH est donc supérieur à 7.

Soit une solution d'acide faible HA d'une concentration C₀ et d'une constante d'acidité K_a et on veut la neutraliser par une base forte OH⁻. Supposons que la quantité de la base ajoutée pendant la neutralisation est xC₀, nous pouvons résumer les étapes de neutralisation (titrage) dans le tableau suivant :

x	[AH]	[A ⁻ _{aq}]	[OH ⁻]	milieu	pH
x=0	C ₀			Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_0)$
0 < x < 1	C ₀ (1-x)	xC ₀		Solution tampon	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (x/1-x)$
x=1		C ₀		Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + \text{pK}_a - \log C_0)$
x > 1		C ₀	C ₀ (x - 1)	Mélange base faible base forte	$\text{pH} = 14 + \log (x - 1) - \log C_0$

II.3.2 Titrage d'une solution de base faible A⁻ par une solution d'acide fort représentée par l'ion H₃O⁺

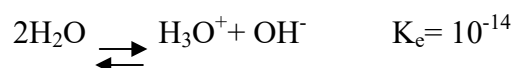
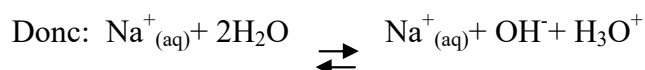
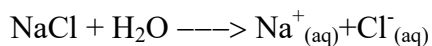
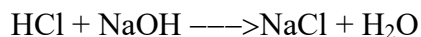
L'équation de la réaction est :



La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A⁻ et H₃O⁺ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que l'acide faible AH. Le pH est donc inférieur à 7.

II.3.3 Titrage d'une solution d'acide fort (ou de base forte) par une solution de base forte (ou d'acide fort)

Soit la réaction de neutralisation suivante:



($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ne modifie pas le pH de la solution: Na^+ est inactif)

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}; [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \quad \text{pH} = 7 \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

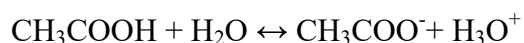
Conclusion: Les sels d'acides forts et de bases fortes se dissocient dans l'eau sans modifier le pH, la solution reste neutre.

II.3.4 Diagramme de prédominance des espèces

Une espèce X prédomine sur une espèce Y si $[\text{X}] > [\text{Y}]$.

Une espèce X est majoritaire devant une espèce Y si $[\text{X}] \gg [\text{Y}]$; on fixe usuellement $[\text{X}] \gg 10[\text{Y}]$.

Soit un monoacide faible CH_3COOH :



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Alors: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$(1)

*Pour $\text{pH} = \text{pK}_a \rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$.

* $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-] \geq 10 \rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ La forme CH_3COOH est prédominante (majoritaire).

(1) $\rightarrow \text{pH} \leq \text{pK}_a - 1 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ est prédominante dans la zone de pH: $0 < \text{pH} < \text{pK}_a - 1$.

*L'inverse $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \geq 10 \rightarrow$ l'espèce CH_3COO^- devient majoritaire dans la zone de pH: $\text{pK}_a + 1 < \text{pH} < 14$.

*Dans la zone $\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$ aucune espèce n'est majoritaire, d'où le diagramme de répartition des espèces lors de la mise de l'acide CH_3COOH en fonction de pH.



Pour un diacide exemple H_2A



II.4 Les solutions «Tampon»

Un tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Chaque fois qu'un acide faible est titré par une base, il se forme une solution tampon. Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée. Le pH d'une solution tampon «acido-basique» est peu sensible à l'addition de petites quantités d'acide ou de base. Ce type de solution est obtenu en mélangeant un acide avec sa base conjuguée. Le pH est donné par

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{B}]/[\text{A}] \quad (1)$$

Le pH d'une solution est déterminé par le pK_a de l'acide présent ainsi que par le rapport des concentrations de l'acide et de sa base conjuguée. Il est indépendant de la dilution. Le rapport des concentrations est le seul à déterminer le pH.

D'après l'équation (1), il est très facile de suivre l'évolution du pH d'une solution tampon en fonction du rapport $[B]/[A]$.

Le pH varie peu avec les fluctuations du rapport $[B]/[A]$ comme le montre l'exemple du mélange tampon phosphate monosodique - phosphate disodique:



Si à un tel mélange équimolaire de $pH=7,2$, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à la concentration de 0,1M, le pH devient:

$$pH = 7,2 + \log [HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-] = 7,2 + \log(1-0,1)/(1+0,1) = 7,1$$

Si on dissout 0,1mole d'acide fort (acide HCl) dans un litre d'eau pure, alors le pH passe de 7 à 1. En réalisant la même opération non plus dans un litre d'eau, mais dans un litre de solution aqueuse d'acide acétique (CH_3COOH) à 1mole.L^{-1} et d'acétate de sodium ($CH_3COO^- Na^+$) à 1mole.L^{-1} , le pH passe de 4,75 à 4,66. La dilution de cette solution d'acide faible et de sa base conjuguée dans un litre d'eau pure, n'entraîne pas de variation de pH. Cette limitation des variations de pH s'appelle «l'effet Tampon».

La loi de Le Châtelier explique un tel phénomène:

L'ajout d'un acide fort perturbe l'équilibre acido-basique de l'acide faible et de sa base conjuguée. Il y a donc évolution du système vers un nouvel état d'équilibre, s'opposant à la perturbation. Dans le cas présent, la base conjuguée de l'acide faible va consommer les ions hydroniums H_3O^+ , qui ont été ajoutés. Ainsi, l'ajout d'ions hydronium est minimisé.

Pour réaliser une solution tampon de pH donné, il est conseillé de choisir un couple acido-basique de pK voisin du pH recherché.

Le mélange acide-base: acide acétique - acétate, convient par exemple dans le cas d'un milieu tamponné à $pH=5$. A $pH=9$, on utilise plutôt le couple NH_4^+/NH_3 .

II.5 Exercices d'application

- 1) Calculons le pH d'une solution contenant 0,4 M d'acide formique HCO_2H et 0,1 M de sa base conjuguée HCO_2Na avec $\text{pK}_a = 3,75$.

Réponse: $\text{pH} = \text{pK} + \log [B] / [A] = 3,75 + \log (0,1 / 0,4) = 3,14$

- 2) Déterminons le pH:

- a) d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,01 M
 b) d'un mélange d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,01 M à une solution d'acide acétique et l'acétate de sodium $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1 \text{ M}$. ($\text{pK}_a = 4,8$)

Réponses :

- a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ M}$ alors $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2$
 b) Tampon $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. $\text{pH} = 4,8 + \log [(0,1 - 0,01) / (0,1 + 0,01)] = 4,71$

- 3) Déterminons le pH:

- a) d'une solution de NaOH à 0,01 M
 b) d'un mélange d'une solution de NaOH à 0,01 M à une solution d'acide acétique et d'acétate de sodium $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1 \text{ M}$. ($\text{pK}_a = 4,8$)

Réponse:

- a) solution de soude dans l'eau (H_2O). $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$ comme $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2$ et $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$
 b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. $\text{pH} = 4,8 + \log [(0,1 + 0,01) / (0,1 - 0,01)] = 4,88$

- 4) Comment préparer une solution tampon de 1 L avec un $\text{pH} = 4,50$ à l'aide d'acide acétique pur et une solution de soude NaOH à 1 M?

Données: densité de la solution d'acide acétique pur $d = 1,049 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ et la masse molaire de l'acide acétique $= 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\text{pK}_a = 4,8$

Réponse:

Par définition: $\text{pH} = 4,5 = 4,8 + \log ([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}])$

alors $\log [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 4,5 - 4,8 = -0,30$

et donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 10^{-0,30} = 0,50$

Prenons un mélange d'une mole d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de 0,50 mole de sa base conjuguée $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, de façon à avoir le rapport égal à 0,50. Il faudra au total 1,50 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1 + 0,50). Pour obtenir le $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ à partir de la solution d'acide pur, il faudra neutraliser l'acide acétique avec la soude NaOH à 1M.

Calculons le volume de solution d'acide acétique pur correspondant à 1,50 mole:

$$1,50 \text{ mol} \times 60,05 \text{ g mol}^{-1} / 1,049 \text{ g L}^{-1} = 85,86 \text{ mL}$$

Pour obtenir 0,50 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, il faut autant de mole de NaOH :

0,50 mole de NaOH , soit 500 ml de la solution NaOH 1 M.

Ainsi, il faudra ajouter 500 mL de la solution de NaOH à 1M à 85,86 mL de solution d'acide acétique pur. Cette solution sera ensuite diluée à 1L avec de l'eau.

II.6 Récapitulatif des calculs du pH

Les expressions du pH en fonction de l'espèce chimique sont données dans le tableau suivant:

Espèce chimique prédominante	Expression du pH
Acide fort	$\text{pH} = -\log C_a$
Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a$
Base forte	$\text{pH} = 14 + \log C_b$
Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log C_b)$

Avec C_a : concentration en acide et C_b : concentration en base

II.7 Les indicateurs colorés

Un indicateur est un acide faible HIn qui possède une couleur et dont la base correspondante In^- possède une couleur différente.

On peut considérer que

- la couleur de HIn prédomine dès qu'il y a 10 fois plus de HIn que de In^- dans le milieu, c. à.d. dès que :

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} < \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log \frac{[In^-]}{[HIn]} < -1 \Leftrightarrow pH < pK_a - 1 \quad (1)$$

b) La couleur de In⁻ prédomine dès qu'il ya dix fois plus de In⁻ que HIn dans le milieu,
c.à.d. dès que

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10 \Leftrightarrow \log \frac{[In^-]}{[HIn]} > 1 \Leftrightarrow pH > pK_a + 1 \quad (2)$$

L'intervalle $[pK_a - 1, pK_a + 1]$; ou aucune des deux couleurs ne prédomine, s'appelle domaine de virage de l'indicateur. Les domaines de virage effectivement observés diffèrent souvent un peu de ces prévisions théoriques, parce que certaines couleurs sont mieux visibles que d'autres, même à faible concentration;

Exemples d'indicateurs colorés :

Indicateurs colorés	Couleur forme acide	Domaine de virage	pK _a	Couleur forme basique
Méthylorange	rouge	3,2 à 4,4	3,4	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 à 7,6	7,1	bleue
Tourne-sol	rouge	5,0 à 8,0	6,5	bleue
Phénolphtaléine	incolore	8,2 à 10,0	9,4	rose foncée

II.8 Le degré de dissociation

II.8.1 Définition du degré de dissociation

Le degré de dissociation d'un électrolyte (acide, base ou sel) est donné par:

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissocié}}{\text{nombre de moles initiales}}$$

Par « nombre de moles dissociées » on entend le nombre de moles ayant subi

- la réaction de dissociation dans le cas d'un acide.
- la réaction de dissociation dans le cas d'une base.
- la réaction de dissolution avec scission en ions dans le cas d'un sel.

Par « nombre de moles initiales » on entend le nombre total de moles calculé en supposant qu'il n'y a pas eu d'ionisation.

Exemples:

- Le degré de dissociation d'une solution aqueuse de phénol vaut 10^{-4} . Cela veut dire que sur 10000 molécules de phénol introduites initialement dans l'eau, une seule est ionisée, ($\alpha = 1/10000$). Après l'ionisation, on trouvera donc pour 9999 molécules de phénol C_6H_5OH et un seul ion phénolate $C_6H_5O^-$ provenant de la réaction de dissociation acide.

- Le degré de dissociation d'une solution aqueuse d'hydroxylamine vaut 10^{-2} . Cela veut dire que sur 100 molécules d'hydroxylamine introduites initialement dans l'eau, une seule est ionisée, ($\alpha = 1/100$). Après l'ionisation, on trouvera donc pour 99 molécules d'hydroxylamine NH_2OH , un seul ion hydroxyle ammonium NH_3OH^+ provenant de la réaction de dissociation basique.

En divisant dans l'équation précédente le numérateur et le dénominateur par le volume, on obtient

$$\alpha = \frac{[substance\ ionisée]}{[substance]_0}$$

Exemples:

- Le degré de dissociation d'une solution aqueuse 0,1 molaire de phénol ($[C_6H_5OH]_0 = 0,1$ mol/l) vaut 10^{-4} . Cela veut dire que dans cette solution on a: $[C_6H_5O^-] = 10^{-5}$ mol/l, ($\alpha = 10^{-5}/0,1 = 10^{-4}$)

- Le degré de dissociation d'une solution aqueuse 0,01 molaire d'hydroxylamine ($[\text{NH}_2\text{OH}]_0 = 0,01 \text{ mol/l}$) vaut 10^{-2} . Cela veut dire que dans cette solution on a: $[\text{NH}_3\text{OH}^+] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, ($\alpha = 10^{-4}/0,01 = 10^{-2}$)

II.8.2 Signification du degré de dissociation

Comme son nom l'indique, le degré de dissociation mesure jusqu'à quel point une substance est dissociée.

$\alpha = 0$ signifie: pas de dissociation,

$\alpha = 1$ signifie: la dissociation est complète,

$0 \leq \alpha \leq 1$ est le cas général : dissociation partielle,

Le *pourcentage de dissociation* est donné par $\alpha \times 100$: est le nombre de moles « dissociés » pour 100 moles « initiales »

II.8.3 Cas particuliers

- Acides forts, bases fortes, sels solubles

$$\alpha = 1$$

- Acides faibles

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_0} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha [\text{HA}]_0$$

Alors l'équation devient:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{\alpha^2 [\text{HA}]_0^2}{[\text{HA}]_0 - \alpha [\text{HA}]_0} = \frac{\alpha^2 [\text{HA}]_0^2}{[\text{HA}]_0(1 - \alpha)}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[\text{HA}]_0}} : \text{Degré de dissociation des acides faibles, valable si } K_a/[\text{HA}]_0 < 10^{-4}$$

- Bases faibles
- $\alpha = \frac{[OH^-]}{[B^-]_0} \Leftrightarrow [OH^-] = \alpha [B^-]_0$

Alors l'équation devient :

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[B^-]_0 - [OH^-]} = \frac{\alpha^2 [B^-]_0^2}{[B^-]_0 - \alpha [B^-]_0} = \frac{\alpha^2 [B^-]_0^2}{[B^-]_0(1 - \alpha)}$$

$$K_b = \frac{\alpha^2 [B^-]_0}{(1 - \alpha)}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{[B^-]_0}} : \text{Degré de dissociation des bases faibles, valable si } K_b/[B^-]_0 < 10^{-4}$$

Exemples

HI 0,3 mol/l: $\alpha = 1$

CHCl₂COOH 0,15 mol/l, $K_a = 5,0 \cdot 10^{-2}$: $\alpha = 0,43$

NH₃ 0,2 mol/l, ($pK_b = 4,80$): $\alpha = 8,9 \cdot 10^{-3}$

(CH₃)₂NH 0,01 mol/l ($pK_b = 2,98$): $\alpha = 0,275$

II.8.4 Dépendance du degré d'ionisation de la concentration

Prenons à titre d'exemple un acide faible de constante d'acidité K_a :

1) Si l'équation $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[HB]_0}}$ est valable, alors nous voyons tout de suite qu'une diminution de

$[HB]_0$ provoque une augmentation de la fraction $\frac{K_a}{[HB]_0}$, donc de sa racine carrée et donc de α

2) Si l'équation $K_a = \frac{\alpha^2 [HB]_0}{1 - \alpha}$ est valable, alors la reformulation $\frac{K_a}{[HB]_0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$ permet de se

rendre compte qu'une diminution de $[HB]_0$ provoque une augmentation de la fraction

$\frac{K_a}{[HB]_0}$, donc de $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ ce qui n'est pas possible que si le numérateur de cet dernière fraction augmente ou son dénominateur diminue, donc si α augmente:

Le degré de dissociation augmente, si la concentration diminue

On peut se demander ce qui arrive à dilution extrême, c. à. D. quand la concentration de l'acide faible considéré tend vers 0:

Comme K_a est constant, le rapport $\frac{K_a}{[HB]_0}$ va bientôt dépasser 10^{-4} , puisqu'une fraction positive augmente quand son dénominateur diminue. Alors l'équation $\frac{K_a}{[HB]_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ devient valable.

Reformulons-la: $1 - \alpha = \frac{\alpha^2 [HB]_0}{K_a}$

Comme $\alpha < 1$ et K_a est constant, le deuxième membre de cette équation tend vers 0, si $[HB]_0$ tend vers 0. Mais alors le premier membre doit aussi tendre vers 0, α tend vers 1, l'ionisation est complète.

A dilution extrême, l'ionisation est complète (Ostwald 1889).

Chapitre III LA SOLUBILITE

III.1 Définition du produit de solubilité

Soit un électrolyte peu soluble en solution saturée, on a :

- Un excès de MA solide;
- Une faible quantité de MA dissous;
- Les ions M^+ et A^- solvatés



$K = \frac{(M^+)(A^-)}{(MA)_{dissous}}$ en présence MA_{solide} , la quantité de MA dissous reste constante, d'où:

$$P_s = k(MA)_{dissous} = (M^+)(A^-)$$

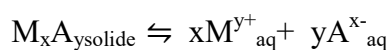
(M^+) et (A^-) sont les activités des ions M^+ et A^- respectivement

$$P_s = \gamma_+[M^+]\gamma_-[A^-] \text{ d'où } P_s/\gamma_+\gamma_- = [M^+][A^-]$$

tel que γ_+ et γ_- sont les coefficients d'activité de M^+ et A^- respectivement

$$K_s = [M^+][A^-] \text{ produit de solubilité de l'électrolyte MA}$$

En générale: pour un électrolyte M_xA_y ;



tel que x et y sont les charges positive et négative d'une façon générale de M et de A respectivement.

$$K_s = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

$pK_s = -\log K_s$ Pour des raisons de commodité, on utilise souvent l'opérateur p

III.2 Règles de Précipitation

Soit l'équilibre :



La comparaison du produit ionique $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$ et K_s permet de savoir s'il y a précipitation ou non :

1^{er} cas: $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y < K_s$; le seuil de solubilité n'est pas atteint (solution insaturée) ; pas de précipitation.

2^{ème} cas: $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y > K_s$; précipitation (solution sursaturée) jusqu'à l'équilibre :

$$[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y = K_s$$

3^{ème} cas : $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y = K_s$; l'équilibre (solution saturée)

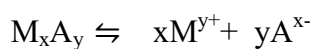
III.3 Relation entre solubilité molaire et produit de solubilité

Soit: $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$ avec $[M^+] = [A^-]$

Si l'on appelle S solubilité de MA en mole/l:

$$K_s = [M^+][A^-] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s}$$

En général:



$$[M^{y+}] = x S \text{ et } [A^{x-}] = y S$$

$$K_s = (x S)^x (y S)^y = x^x y^y S^{x+y}$$

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

III.4 Les facteurs qui affectent la solubilité

Plusieurs facteurs peuvent modifier la solubilité :

- La température.
- L'effet d'ion commun ;
- La formation d'un autre précipité
- pH

III.4.1 Influence de la Température

K_s dépend de la température :

$$\log K_s = -\Delta H^\circ_{\text{dissolution}} / RT^2$$

Dans tous les cas, la solubilité S augmente quand K_s augmente. Pour connaître le sens de variation de S quand T augmente, il suffit donc de connaître celui de K_s .

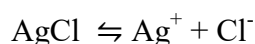
- K_s augmente avec T si la réaction de dissolution est endothermique:
- K_s diminue si T augmente lorsque la réaction de dissolution est exothermique.

On sait que la réaction de dissolution peut être décomposée en deux processus, l'un endothermique, la dispersion des ions à partir du solide, l'autre exothermique, l'hydratation des ions en solution. La dissolution pourra donc globalement être exothermique (c'est le cas de CaCO_3 par exemple). Dans ce cas, la solubilité diminue quand T augmente (c'est pour cette raison que le « calcaire » se dépose dans les parties chaudes d'un circuit d'eau). Au contraire, la solubilité augmente quand T augmente dans le cas de NaCl .

III.4.2 Effet d'ion commun

La solubilité d'un sel peu soluble diminue considérablement en présence d'une substance lorsque ces deux corps ont un ion commun.

Explication: soit une solution saturée de AgCl, à laquelle on ajoute C mol.L⁻¹ de nitrate d'argent AgNO₃. L'équilibre :



est alors déplacé dans le sens inverse.

La solubilité du chlorure d'argent dans la solution, qui vérifie la relation $S = [\text{Cl}^-]$ régresse donc. La quantité de précipité augmente. En conclusion, par effet d'ion commun, la solubilité diminue.

Equations:

$$[\text{NO}_3^-] = C$$

$$[\text{Cl}^-] = S$$

$$\text{Equation de neutralité: } [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] \quad K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$\text{D'où: } [\text{Ag}^+] = C + S. \quad K_s = (C + S)S = CS + S^2$$

$$\text{Solution de l'équation du second ordre: } S = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_s}}{2}$$

III.4.3 Précipitation de deux ou plusieurs ions par un même ion (effet de formation d'un autre précipité)

Formation de AgCl et de AgBr

Soit une solution contenant des ions Cl⁻ et Br⁻ à des concentrations [Cl⁻] et [Br⁻] (respective).

A cette solution on ajoute AgNO₃ (sans variation de volume). Dans quel sens vont apparaitre les deux précipités AgBr et AgCl; sachant que $K_{s\text{AgCl}} = 2,10^{-10} = K_1$ et $K_{s\text{AgBr}} = 4,10^{-13} = K_2$

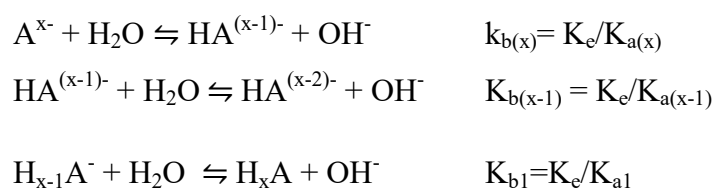
A un certain moment, les 2 sels insolubles vont coexister à l'état solide :

$$K_1 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ et } K_2 = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Br}^-]} = 500; 3 \text{ possibilités sont à envisagées}$$

- $[\text{Cl}^-] = 500[\text{Br}^-]$; Cl^- et Br^- précipitent simultanément dès l'ajout de la 1^{ère} goutte de AgNO_3
- $[\text{Cl}^-] < 500[\text{Br}^-]$; AgBr précipite seul, jusqu'à ce que $[\text{Br}^-]$ ait diminuée pour vérifier $[\text{Cl}^-] = 500[\text{Br}^-]$
- $[\text{Cl}^-] > 500[\text{Br}^-]$; AgCl précipite le premier, jusqu'à vérification de l'égalité $[\text{Cl}^-] = 500[\text{Br}^-]$

III.4.4 Influence du pH sur la solubilité d'un sel peu soluble

Le pH de la solution dans laquelle s'effectue la réaction de dissolution du sel peu soluble M_xA_y influence sa solubilité si les ions M^{y+} et A^{x-} ont des propriétés acido-basiques. A l'équilibre hétérogène $\text{M}_x\text{A}_y \rightleftharpoons x\text{M}^{y+} + y\text{A}^{x-}$; s'ajoute, par exemple, les équilibres de protonation successifs de A^{x-} , base faible ;



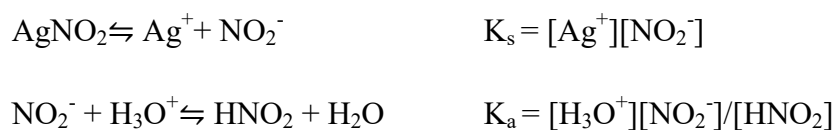
La solubilité s'écrit alors:

$$[\text{M}^{y+}] = x \text{ S et } \sum_i [\text{H}_i\text{A}^{(x-i)-}] = y \text{ S}$$

$$K_S = [\text{M}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y$$

- Application au cas de la dissolution d'un sel d'acide faible en milieu acide

Exemple1 : cas de nitrite d'argent AgNO_2



- Dans l'eau pure $[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-]$

- En milieu acide : $[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]$

$$\text{et } [\text{HNO}_2] = [\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]/K_a$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-](1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a) \text{ en multipliant les 2 termes par } [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = [\text{NO}_2^-][\text{Ag}^+](1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a)$$

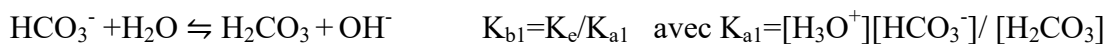
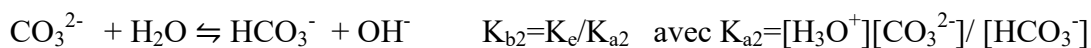
$$S^2 = K_s (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a)$$

$$S = \sqrt{K_s (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a)}$$

$$\text{Soit } S = \sqrt{K_s (1 + 10^{-\text{pH}})/K_a}$$

S est grand $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est grand (pH est petit) $\Rightarrow$ au fur et à mesure que l'on ajoute des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$, le AgNO_2 se dissout,

Exemple 2: cas du carbonate de Strontium SrCO_3



$$S = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{totale}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{totale}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]/K_{a2}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]/K_{a1}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = ([\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a1})([\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]/K_{a2})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{totale}} = [\text{CO}_3^{2-}](1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2/K_{a1}K_{a2})$$

$$S = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}](1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2/K_{a1}K_{a2})$$

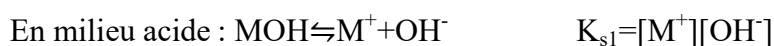
$$S^2 = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}](1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2/K_{a1}K_{a2})$$

$$S^2 = K_s(1 + [H_3O^+]/K_{a1} + [H_3O^+]^2/K_{a1}K_{a2})$$

$$S = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a1}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a1}K_{a2}} \right)}$$

b) cas de dissolution d'un hydroxyde amphotère

Soit MOH: hydroxyde insoluble amphotère;



$S = [M^+] + [MO^-]$; solubilité molaire globale

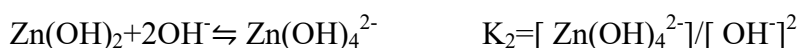
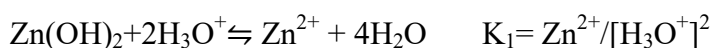
$$S = K_{s1}/[OH^-] + K_{s2}/[H^+]$$

$$S = [H_3O^+]K_{s1}/K_e + K_{s2}/[H_3O^+]$$

En milieu acide; la solubilité augmente avec formation de M^+

En milieu basique ; la solubilité augmente avec formation de MO^-

Exemple : hydroxyde de zinc: $Zn(OH)_2$



$$S = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}]$$

$$S = K_1[H_3O^+]^2 + K_2[OH^-]^2$$

$$S = K_1[H_3O^+]^2 + K_2K_e/[H_3O^+]^2$$

III.4.5 Stabilité relative d'un précipité

Exercice :

1. Déterminer la solubilité du chlorure d'argent $pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$ et celle d'iodure d'argent $pK_s(\text{AgI}) = 16,20$ dans l'eau pur, puis en déduire le composé le plus soluble.
2. Déterminer la constante de la réaction ayant lieu par ajout des ions iodures I^- à une solution contenant un précipité AgCl . Conclure.
3. Calculer la solubilité dans l'eau pure du chromate d'argent $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$, La comparer à celle de AgCl . Que peut-on conclure ?
4. Déterminer la constante de la réaction qu'aura lieu lorsqu'on ajoute des ions Cl^- à un précipité de Ag_2CrO_4 .

Réponse :

1. La solubilité du



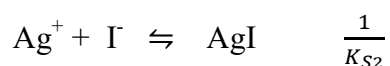
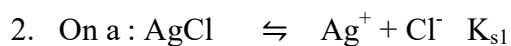
$$K_{s1} = S_1^2 \Rightarrow S_1 = \sqrt{K_{s1}} \quad \text{A.N.: } S_1 = 1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$



$$K_{s2} = S_2^2 \Rightarrow S_2 = \sqrt{K_{s2}} \quad \text{A.N.: } S_2 = 1,48 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Donc: puisque $S_1 > S_2$ alors AgCl est plus soluble que AgI

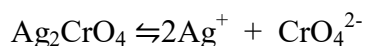
Remarque : La comparaison des pK_s pour en déduire le composé le plus soluble n'est valable que si les composés présentent des formules semblables c'est-à-dire même nombre de cations et d'anions.



$$\text{Avec } K_1 = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 10^{pK_{s2} - pK_{s1}} \quad \text{A.N.: } K_1 = 10^{6,45} = 2,82 \cdot 10^6$$

Conclusion: AgI moins soluble mais plus stable que AgCl .

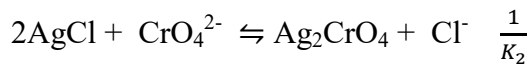
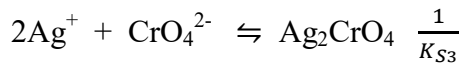
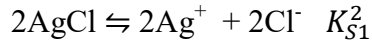
3. La solubilité du chromate d'argent :



On a : $K_{a3} = (2S_3)^2 \times S_3 \Rightarrow K_{S3} = 4S_3^3$ donc $S_3 = \sqrt[3]{\frac{K_{S3}}{4}}$ A.N: $S_3 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Comparaison; On a $\frac{S_3}{S_1} = 4,77$ donc le chromate d'argent Ag_2CrO_4 est 4,66 fois plus soluble que le chlorure d'argent AgCl

4. Détermination de la constante de réaction :



$$\text{On tire } K_2 = \frac{K_{S3}}{K_{S1}^2} \Rightarrow K_2 = 10^{7,5} \gg 1$$

La réaction est quantitative dans le sens direct c'est-à-dire le sens de formation du chlorure d'argent AgCl , donc AgCl est plus stable que le bichromate d'argent.

Chapitre IV LES COMPLEXES

IV.1 Définition

Un complexe noté L_nI est un édifice polyatomique constitué par une entité centrale I (un atome ou un ion positif) entouré de n espèces L (molécules ou des ions négatifs) appelées ligands ou coordinats. Exemples : $Fe(H_2O)_6^{2+}$; $Fe(H_2O)_6^{3+}$; $Pt(NH_3)_2Cl_2$; $Cu(NH_3)_4^+$: mononucléaire (comportant qu'une seule entité centrale); complexe binucléaire. La liaison entre l'entité centrale et les ligands est d'origine électrostatique; liaison de coordination (dative).

Le nombre de ligands attachés à l'entité centrale est appelé indice de coordination du complexe par exemple ; l'indice de coordination du fer dans le complexe $Fe(H_2O)_6^{2+}$ est égale à 6. Des ligands qui ne sont liés à l'entité centrale que par une seule liaison sont dits monodentates, les autres sont des ligands polydentates (les chélates).

IV.2 Règles de nomenclature

IV.2.1 Ligand

- Cas des anions : ils prennent la terminaison « o » (CN^- cyano ; F^- fluoro ; Cl^- chloro)
- Cas des molécules : elles sont indiquées par le nom à l'exception de: H_2O , aquo ou aqua ; NH_3 , amine ; CO , carbonyle ; NO , nitrosyl,

Selon le nombre de ligand; on utilise les préfixes mono, di, tri, et tétra.

IV.2.2 Le complexe est positif ou neutre

L'ion centrale est indiqué en précisant (en chiffres romains) son degré d'oxydation; $Fe(H_2O)_6^{2+}$: ion hexaaquo fer (II)

$Ag(NH_3)_2^+$: ion diammine argent (I)

HgI^+ : ion iodomercure (II)

$Zn(OH)^+$: ion hydroxo zinc (II)

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^+$: ion pentaquahydroxofer (III)

$\text{Fe}(\text{CO})_5$: pentacarbonyle fer (0) ou fer pentacarbonyle

IV.2.3 Le complexe est négative

L'ion central est affecté du suffixe-ate et toujours de son degré d'oxydation:

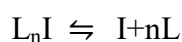
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: ion hexacyanoferrate (II)

IV.3 Stabilité des complexes

IV.3.1 Constante de dissociation

On désigne par la formule L_nI un complexe; I est l'entité centrale entouré des n ligands L

En solution, on écrit l'équilibre de dissociation :



Auquel est associée la constante d'équilibre:

$$K_d = \frac{[\text{I}][\text{L}]^n}{[\text{L}_n\text{I}]} \quad \text{p}K_d = -\log K_d$$

K_d : la constante de dissociation du complexe. Plus le complexe est stable, plus la constante K_d est petite et plus $\text{p}K_d$ est grand. On utilise également la constante de formation $K_f = 1/K_d$

Exemple:

Soit le complexe diammine argent (I) ; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

Equilibre de dissociation: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$

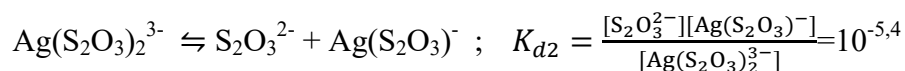
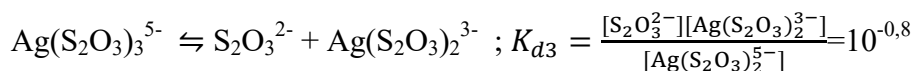
$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

Il existe une analogie formelle avec l'acido-basité;

Acide H_nA	complexe L_nI
Donneur de proton	donneur de ligands L
Polyacide	complexe polycordoné
Acide faible	complexe stable
Base A^{n-} avide de protons	entité centrale I avide de ligands
Couple acide/base	couple donneur/accepteur de ligands
$pH = -\log[H^+]$	$pL = -\log L$
constante d'acidité K_a	constante de dissociation K_d

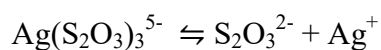
En fait, très souvent, il faut envisager des réactions de dissociation successives; par exemple, l'ion argent Ag^+ donne avec le ligand thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ trois complexes successifs auxquels correspondent trois constantes de dissociation successives:



Notons que l'ordre des indices affectés aux constantes de dissociation est l'inverse de l'ordre des indices affectés aux constantes successives d'acidité (K_{d3} correspondrait à K_{a1}). Pour les complexes, l'indice i de la constante de dissociation K_{di} correspond au nombre de ligands portés par le complexe envisagé. Enfin la constante de dissociation K_d définie ci-dessus vérifie:

$$K_d = \frac{[S_2O_3^{2-}]^3[Ag^+]}{[Ag(S_2O_3)_3^{5-}]} = K_{d1} \cdot K_{d2} \cdot K_{d3}$$

Plus précisément, K_d est appelée constante de dissociation globale du complexe :

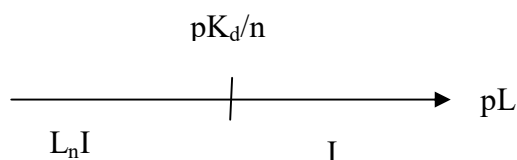


IV.4 Diagramme de prédominance des espèces

La forme logarithmique de la constante de dissociation est :

$$pL = \frac{1}{n} \left(pK_d + \log \frac{[I]}{[L_n I]} \right)$$

D'où le diagramme de prédominance des espèces (comme en acido-basique) :



Si on gradue un axe en $pL = -\log[L]$;

- Pour $pL = pK_d/n$ on a $[I] = [L_n I]$
- $pL > pK_d/n$ on a $[I] > [L_n I]$; on définit le domaine de prédominance de l'accepteur I.
- par contre, si $pL < pK_d/n$, $[L_n I] > [I]$; on définit le prédominance du complexe $L_n I$.

Remarque: on peut poursuivre l'analogie plus loin; un acide est d'autant plus faible que son pK_a est plus grand. Pour un complexe; un complexe est d'autant plus stable que son pK_d est plus grand; un complexe très stable, très peu dissocié c'est un complexe parfait.

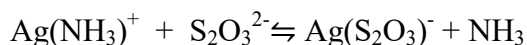
IV.5 Facteurs influençant la stabilité d'un complexe

IV.5.1 Compétition entre complexes d'un même ion central

Exemple 1:

Ag^+ avec différents ligands $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et NH_3 . D'après les valeurs de pK_i ; les complexes sont de plus en plus stable dans l'ordre de $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ (3,3) ; $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (8,8) et $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ (13,5)

Remarque : ajoutons au complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$, le ligand $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; le complexe $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ étant plus stable que $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$. La réaction prépondérante sera :



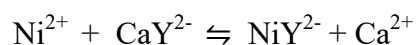
Exemple 2:



Le complexe de pK_d le plus élevé déplace les autres complexes.

IV.5.2 Compétitions entre complexes d'un même ligand

Considérons les complexes entre l'EDTA (Y^{2+}) et les cations métalliques ;



$$K = \frac{K_{dCa}}{K_{dNi}} = \frac{10^{-1,6}}{10^{-18,6}} = 10^8 \gg 1$$

Le complexe CaY^{2-} ($\text{pK}_{dCa}=10,6$) est moins stable que le complexe NiY^{2-} ($\text{pK}_{dNi}=18,6$); le nickel déplace donc l'EDTA du complexe CaY^{2-} .

IV.6 Influence du pH

Exemple : complexe FeF^{2+} en milieu acide ;



La réaction n'est pas spontanée ($K < 1$) dans le sens gauche $\rightarrow$ droite. En milieu acide HF ; les ions Fe^{3+} sont naturellement complexé en FeF^{2+} .

Soit $c_0 = [\text{FeF}^{2+}]$ la concentration de départ :

$$c_0 = [\text{FeF}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + [\text{FeF}^{2+}]$$

$$\text{Soit } [\text{Fe}^{3+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] = [\text{F}^-](1 + [\text{H}^+]/K_a)$$

$$\text{Si le complexe est stable (} pK_d \text{ élevé) : } [\text{FeF}^{2+}] = c_0 \text{ d'où } K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{c_0}$$

$$\text{Soit } [\text{F}^-] = \frac{K_d c_0}{[\text{Fe}^{3+}]} \text{ On reporte dans 1: } [\text{Fe}^{3+}] = \left\{ K_d c_0 \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) \right\}^{1/2} = f(\text{pH})$$

- $\text{pH} < \text{p}K_a$ le milieu est acide ($[\text{H}^+]/K_a \gg 1$) alors $[\text{Fe}^{3+}] = (K_d c_0 [\text{H}^+]/K_a)^{1/2}$ soit

$$\log [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}K_d + \log c_0 - \text{pH})$$

- $\text{pH} > \text{p}K_a$ si le pH est assez élevé ($1 \gg [\text{H}^+]$) ; $[\text{Fe}^{3+}] = (K_d c_0)^{1/2}$ soit

$$\log [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2}(\log c_0 - \text{p}K_d) = \text{cst}$$

- $\text{pH} = \text{p}K_a$, $[\text{H}^+]/K_a = 1$ et $[\text{Fe}^{3+}] = (2K_d c_0)^{1/2}$ soit $\log [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2}(\log c_0 - \text{p}K_d + 0,301) = \text{cst}$;
constante décalé de 0,301 de la constante précédente.

IV.7 Dosage complexométrique

Nous étudions ici le dosage des ions calcium Ca^{2+} par l'EDTA (acide éthyène diaminetétra acétique H_4Y) qui est d'une grande importance en pratique dans l'analyse des eaux. $\text{pK}_{\text{ai}} = 2 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3$.

Soit $V_i = 100\text{ml}$ le volume initial de la solution d'ions calcium (tamponnée à $\text{pH} = 10$) ; c'est à ce pH en effet que l'indicateur coloré employé, le noir ériochrome T est le plus efficace ; en outre, nous sommes très proches de la zone de prépondérance des ions Y^{4-} .

Concentrations : $\text{Ca}^{2+} : C_i = 10^{-3}\text{mol/l}$; $\text{Y}^{4-} : C_l = 10^{-2}\text{mol/l}$

Nous suivrons l'évolution de la concentration en EDTA dans la solution (grandeur $\text{pL} = -\log[\text{Y}^{4-}]$) en fonction du volume V versé.

Schéma réactionnel quantitatif de dosage :

	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	→	CaY^{2-}
$V=0$	$C_i V_i$		0		0
$0 < V < V_e$	$C_i V_i - C_l V$		ε		$C_l V$
$V = V_e$	ε		ε		$C_l V_e$
$V > V_e$	ε		$C_l (V - V_e)$		$C_l V_e$

- Cas : $V = 0$

Il n'y a pas encore de titrant EDTA dans le bécher; pL n'est donc pas définie.

- Cas : $0 < V < V_e$

$$K_d = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CaY}^{2-}]} = 10^{-10,6} \text{ d'où : } \text{pY} = \text{pL} = \text{pK}_d + \log[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CaY}^{2-}] = \text{pK}_d + 1 \log(C_i V_i - C_l V)/C_l V$$

Comme à l'équivalence $C_i V_i = C_l V_e$; il vient: $\text{pL} = \text{pK}_d + \log(V_e - V)/V$; c'est une formule de type Henderson.

- Cas : $V=V_e$

C'est le point équivalent. Tout revient à calculer le pL d'une solution de CaY^{2-} de concentration $C = C_i V_i / (V_i + V)$

Equations :

$$\text{CM : } C = [\text{Y}^{4-}] + [\text{CaY}^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaY}^{2-}] = C_i V_i / (V_i + V); K_d = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CaY}^{2-}]} \text{ d'où } [\text{Y}^{4-}] = [\text{Ca}^{2+}]$$

Hypothèse : le complexe est très stable soit $[\text{CaY}^{2-}] \gg [\text{Ca}^{2+}]$; alors $[\text{CaY}^{2-}] = C$ et

$$\text{pL} = \frac{1}{2}(\text{pK}_d + \text{pC})$$

On calcule $\text{pL} = 6,8$ et on vérifie que le complexe est peu dissocié :

- Cas: $V > V_e$ Le ligand EDTA est en excès : $\text{pL} = -\log(C_i (V - V_e / (V_i + V)))$

Chapitre V REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

V.1 Équilibres redox

V.1.1 Couples redox

V.1.1.1 Définitions

- ▲ Oxydant : une espèce chimique capable de capter des électrons on le note par ox
- ▲ Réducteur : une espèce chimique capable de capter des électrons, on le note red
- ▲ Oxydation : une réaction au cours de laquelle on a perte d'électron.
- ▲ Réduction : une réaction au cours de laquelle on a gain des électrons.
- ▲ Réaction redox : une réaction au cours de laquelle on a échange d'électrons entre deux couples redox ox_1/red_1 et ox_2/red_2

V.1.1.2 Le nombre d'oxydation n.o

V.1.1.2.1 Définitions

La charge formelle qu'elle apparaît sur un constituant comme si l'entité est formée par des ions, on le note n.o. Par conséquent :

★ Le n.o d'un élément simple est nul.

$n.o (Na)=0$; $n.o (Fe)=0$.

★ Le n.o d'un ion est égal à sa charge.

$n.o (Fe^{2+}) = +II$; $n.o (Cl^-) = -I$; $n.o (Cr_2O_7^{2-}) = -II$; $n.o (Ce^{4+}) = +IV$;

★ Le n.o d'une molécule est nul.

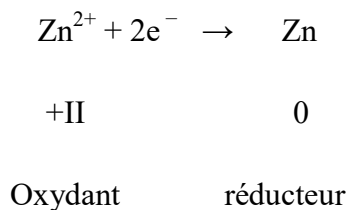
$n.o (CH_4) = 0$; $n.o (CH_3COOH) = 0$; $n.o (NaCl) = 0$; $n.o (H_2SO_4) = 0$

★ Le n.o de l'oxygène dans les composés oxygénés est égale à (-II) sauf dans

les peroxydes ou son n.o = -I [H_2O_2 ; K_2O_2 ; Na_2O_2 ...] . et dans F_2O ou le n.o = +II.

★ Le n.o de l'Hydrogène dans les composés hydrogénés est égal à +I sauf dans les hydrures [LiH ; NaH ; KH ;] ou son n.o est -I

V.1.1 .2.2 L'oxydoréduction et le n.o :



Le n.o passe de +II à 0 (il diminue)

Définition :

- ◁ Un oxydant est une entité dont le n.o peut diminuer.
- ◁ Un réducteur est une entité dont le n.o peut augmenter.
- ◁ Une oxydation correspond à une augmentation du n.o.
- ◁ Une réduction correspond à une diminution du n.o.

V.1.1.2.3 Équilibrage d'une équation redox :

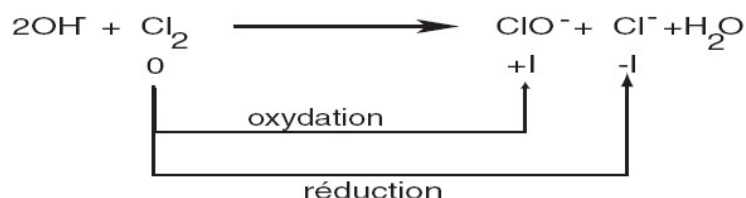
Pour cela :

- ◁ Bilan redox : calcul du n.o et déduire le nombre des électrons échangés.
- ◁ Bilan de charge (N.E) : utiliser H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique.
- ◁ Bilan de matière: conservation de H et O par addition de H_2O

Remarque: Réaction de dismutation

C'est une réaction chimique au cours de laquelle un élément joue le rôle d'un oxydant et d'un réducteur.

Exemple: dismutation du chlore.



On a deux couples redox :

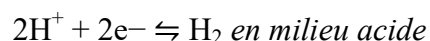
- Cl_2/Cl^- : le chlore joue le rôle d'un oxydant.
- ClO^-/Cl_2 : le chlore joue le rôle d'un réducteur.

Par conséquent le chlore joue le rôle d'un ampholyte oxydoréducteur.

V.1.2 Couples redox de l'eau

L'eau solvant en solution aqueuse possède des propriétés acido-basique ainsi des propriétés oxydo-réductrices : Il présente deux couples redox :

▲ H^+/H_2 en milieu acide ou $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ en milieu basique en effet :



▲ $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en milieu acide ou O_2/OH^- en milieu basique en effet :



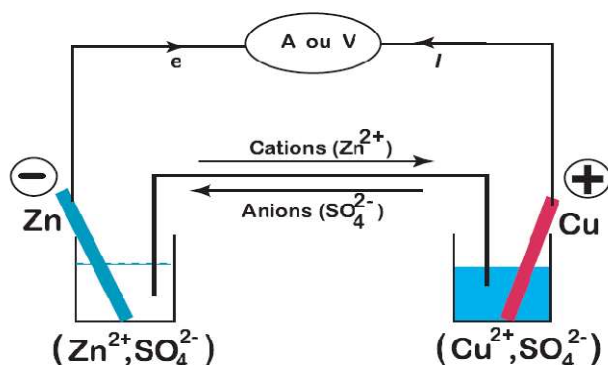
V.2 Piles électrochimiques

V.2.1 Définitions

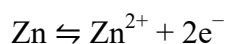
- ◁ Une pile électrochimique est une source de puissance capable de fournir l'énergie au circuit extérieur.
- ◁ Une pile est constituée de deux cellules distinctes ou demi piles dont la communication est assurée par un pont ionique (dit aussi pont salin constitué d'un sel: KNO_3 ; NH_4OH).
- ◁ Une demi pile est constituée d'un oxydant et son réducteur (même élément chimique).
- ◁ On appelle électrode un conducteur assurant la jonction entre la cellule (demi pile) et le circuit extérieur (lame de cuivre , zinc , fer ,platine, graphite,.....).
- ◁ Une électrode siège d'une oxydation est dite anode.
- ◁ Une électrode siège d'une réduction est dite cathode.

V.2.2 Pile Daniell

La pile Daniell est constituée des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

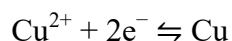


- Dans le compartiment du zinc on a :



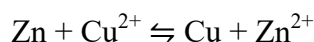
C'est une oxydation et par conséquent l'électrode (lame) de zinc est une anode.

- Dans le compartiment du cuivre on a :



C'est une réduction et par conséquent l'électrode (lame) de cuivre est une cathode.

- L'équation bilan :

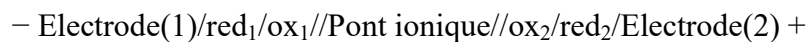


On symbolise la pile par :



Remarque :

En général on symbolise une pile électrochimique par :



◁ Le voltmètre mesure la force électromotrice (ΔE) de la pile : $\Delta E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}$

◁ L'ampèremètre mesure le courant de court-circuit .

◁ L'électrode de cuivre joue le rôle du pôle positif de la pile.

◁ Dans le compartiment du cuivre on aura un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre (sa masse augmente)

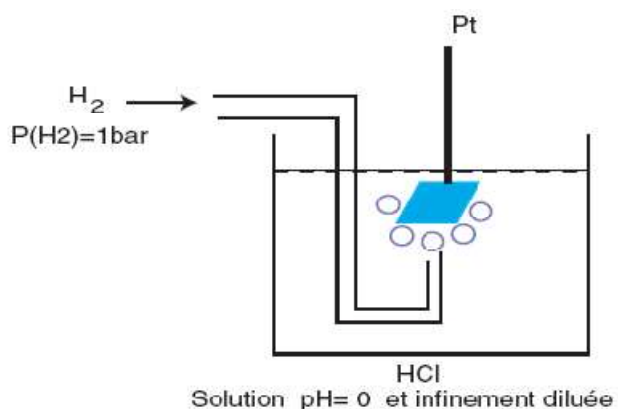
◁ Dans le compartiment du zinc , on a dégradation de la lame du zinc (sa masse diminue)

V.2.3 Potentiel de l'électrode

Puisque ΔE représente la différence de potentiel entre les deux électrodes, alors on définit le potentiel de l'électrode qu'on le note E ou π qui représente le potentiel de l'électrode par rapport à la solution.

V.2.4 Potentiel standard

Puisque le potentiel est définie à une constante additive près, alors pour le fixer on choisit une électrode qu'on lui attribue le potentiel nul dans les conditions standards ($P = 1 \text{ Bar}$): C'est l'électrode standard d'hydrogène ; Par conséquent : $E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ (V)}$



La demi équation s'écrit : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

Symbolisée par: $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}_3\text{O}^+(1\text{mol}.\text{L}^{-1})$

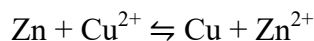
Son intérêt : référence électrique $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$

Définition :

On appelle potentiel standard d'une électrode son potentiel par rapport à l'électrode standard d'hydrogène lorsque toutes les concentrations valent $1\text{mol}.\text{L}^{-1}$, les pressions partielles des gaz valent 1 Bar ; on le note E°

5.2.5 Relation entre la force électromotrice d'une pile et l'enthalpie libre ΔG_r de réaction

Reprenons l'exemple de la pile Danielle. Le fonctionnement de la pile est supposé isotherme, isobare et réversible; cette dernière condition suppose que la pile débite un courant très faible. Pour un avancement élémentaire $d\varepsilon$ de la réaction :



Ce sont 2 $d\varepsilon$ moles d'électrons qui traversent le circuit électrique ; exprimons la variation élémentaire d'énergie libre :

$$dG = \delta w_e = -E \cdot dq = -2 \cdot F \cdot E \cdot d\varepsilon$$

$$\text{d'où: } \Delta G_r = \left(\frac{\delta G}{\delta \varepsilon} \right)_{T,P} = -2 \cdot F \cdot E$$

plus généralement, si n désigne, le nombre de moles d'électrons échangés au cours de la réaction lorsque l'avancement ε progresse d'une unité, on a la relation : $\Delta G_r = -n \cdot F \cdot E$

et dans les conditions standard : $\Delta G_r^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$

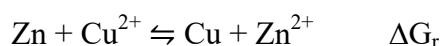
Comme : $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$, il devient : $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$

Avec $Q = a(\text{Ox})/a(\text{Red})$

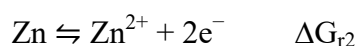
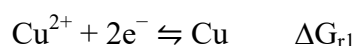
5.2.6 Formule de NERST du potentiel d'électrode

5.2.6.1 Cas de la pile Daniell

Toujours dans le cas de la pile Daniell, la réaction :



Est une combinaison linéaire des deux demi-équations redox :



ΔG_{r1} et ΔG_{r2} sont les enthalpies libres de demi-réaction :

On a : $\Delta G_r = \Delta G_{r1} - \Delta G_{r2}$ et $\Delta G_r = -n.F.E = -n.F (E_1 - E_2)$

En séparant dans cette dernière expression de ΔG_r le terme se rapportant à l'électrode 1 et le terme se rapportant à l'électrode 2, il vient :

$$\Delta G_{r1} = -2FE_1 \text{ et } \Delta G_{r2} = -2FE_2 \text{ (n=2)}$$

E_1 et E_2 sont les potentiels d'électrode respectivement du cuivre et du zinc.

Exprimons E_1 :

$$\Delta G_{r1} = \mu(\text{Cu}) - \mu(\text{Cu}^{2+}) - 2\mu(e^-) ; \quad \mu : \text{potentiel chimique}$$

Par convention, on pose $\mu(e^-) = 0$ à toute température.

On supposera également la solution aqueuse idéale de manière à pouvoir assimiler l'activité d'un ion à sa concentration.

$$\Delta G_{r1} = \mu^\circ(\text{Cu}) - \mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) + R.T \ln[\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{D'où : } E_1 = -\frac{\Delta G_{r1}}{2F} = \frac{\mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) - \mu^\circ(\text{Cu})}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{Posons : } E^\circ_1 = \frac{\mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) - \mu^\circ(\text{Cu})}{2F}$$

$$\text{Il vient : } E_1 = E^\circ_1 + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}]$$

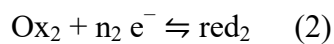
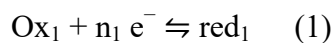
$$\text{De même pour le zinc : } E_1 = E^\circ_1 + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}]$$

$$\text{Avec : } E^\circ_2 = \frac{\mu^\circ(\text{Zn}^{2+}) - \mu^\circ(\text{Zn})}{2F}$$

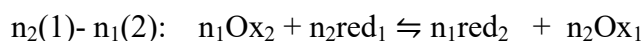
Nous venons de démontrer la très importante formule de Nernst qui donne l'expression du potentiel de l'électrode de zinc ou de cuivre de la pile Daniell

5.2.6.2 Cas général

Soient deux couples rédox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2



L'équation de la réaction dont la pile est le siège est la combinaison linéaire :



On pose $n_1, n_2 = D$: introduisons les coefficients stœchiométriques v_1 et v_2 tels que $v_2 = n_1/D$ et $v_1 = n_2/D$

L'équation de réaction s'écrit alors $v_2(1) - v_1(2)$: $v_2\text{Ox}_2 + v_1\text{red}_1 \rightleftharpoons v_1\text{red}_2 + v_2\text{Ox}_1$

Les relations à retenir sont :

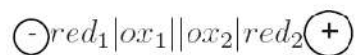
$$\Delta G_{ri} = -n_i F E_i$$

et la formule de nernst : $E_i = E_i^\circ + \frac{RT}{n_i F} \ln \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})}$

- T la température absolue (K).
- R la constante des gaz parfaits. ($R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)
- $F = NAe = 96480 \text{ C mol} \cdot \ell^{-1}$ le Farad.
- n le nombre d'électrons échangés.
- a s'appelle l'activité

V.3 Prédiction d'une réaction redox

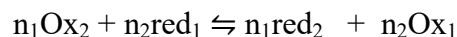
Soit la pile:



On a :

- $\text{Ox}_2 + n e^- \rightleftharpoons \text{red}_2 \quad E_2$
- $\text{red}_1 \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + n e^- \quad E_1$

L'équation de la réaction :



Le quotient de la réaction Q_r est donné par :

$$Q_r = \frac{a_{(\text{ox}_2)}^{n_2} a_{(\text{red}_2)}^{n_1}}{a_{(\text{ox}_1)}^{n_1} a_{(\text{red}_1)}^{n_2}}$$

Appliquons la loi de NERST pour chaque demi-équation :

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_{(\text{ox}_2)}}{a_{(\text{ox}_1)}} \quad E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{(\text{ox}_1)}}{a_{(\text{ox}_2)}}$$

On tire que
$$E = E_2^\circ - E_1^\circ - \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln Q_r$$

On pose
$$E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$$

On conclut que
$$E = E^\circ - \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln r$$

A l'équilibre (la pile ne débite aucun courant) alors $E_2 = E_1$ et $Q_r = K$ d'où :

$$E^\circ = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{n_1 n_2 F E^\circ}{RT}$$

Si $T = 298K$ alors on aura

$$\log K = \frac{n_1 n_2 E^\circ}{0,06} \Rightarrow K = 10^{\frac{n_1 n_2 E^\circ}{0,06}}$$

Pour $n_1 = n_2 = 1$ on a :

★ Si $E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ > 0,25 \Rightarrow K > 1, 5 \cdot 10^4$: la réaction est quantitative dans le sens direct.

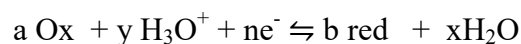
★ Si $E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ < -0,25 \Rightarrow K < 10^{-4}$: la réaction est quantitative dans le sens indirect.

★ Si $-0,25 < E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ < 0,25 \Rightarrow$ équilibre.

V.4 Paramètre influençant le potentiel d'électrode

V.4.1 Influence du pH sur le potentiel d'électrode

Certaines réactions d'oxydoréduction font intervenir des protons H^+ . Ainsi la concentration en ions H^+ apparaît dans l'expression du potentiel d'électrode et ce dernier peut donc s'exprimer en fonction du pH.



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a [\text{H}_3\text{O}^+]^y}{[\text{red}]^b}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} + \frac{0,06}{n} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^y$$

Or $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{D'où} \quad E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} - \frac{0,06}{n} \text{pH}$$

On pose $E'_0 = E^\circ - \frac{0,06}{n} \text{pH}$ est appelé potentiel normal apparent

Une application importante de la relation $E = f(\text{pH})$ est la détermination du pH d'une solution par simple mesure du potentiel d'électrode. La courbe $E = f(\text{pH})$ peut être tracer

V.4.2 Influence du K_s sur le potentiel d'électrode

Le sens d'une réaction rédox peut être influencé également par la formation de précipités. Ainsi, le potentiel d'électrode peut s'exprimer en fonction du produit de solution K_s du sel considéré. Soit par exemple une lame d'un métal M plongeant dans une solution contenant des ions M^{x+}



$$E_{(My+/M)} = E^\circ_{(My+/M)} - \frac{0.06}{x} \log [M^{y+}]$$

Si l'on ajoute à la solution des ions B^{x-} de manière à faire précipiter. Le sel M_xB_y .

On aura:



$$K_s = [M^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y \Rightarrow [M^{y+}] = \left(\frac{K_s}{[B^{x-}]^y} \right)^{\frac{1}{x}}$$

$$E_{(My+/M)} = E^\circ_{(My+/M)} - \frac{0.06}{y} \log \left(\frac{K_s}{[B^{x-}]^y} \right)^{\frac{1}{x}}$$

$$E_{(My+/M)} = E^\circ_{(My+/M)} + \frac{0.06}{xy} \log K_s + \frac{0.06}{xy} \log \frac{1}{[B^{x-}]^y}$$

$$pK_s = -\log K_s$$

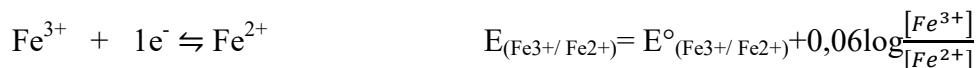
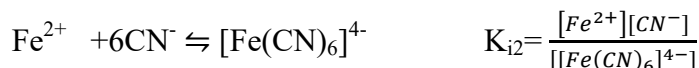
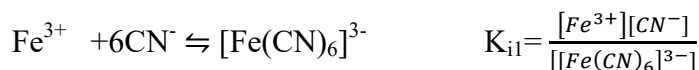
$$E_{(My+/M)} = E^\circ_{(My+/M)} - \frac{0.06}{xy} pK_s + \frac{0.06}{x} \log [B^{x-}]$$

$$E_{(My+/M)} = E^{\circ'}_{(My+/M)} - \frac{0.06}{x} \log [B^{x-}]$$

V.4.3 Influence du K_i sur le potentiel d'électrode

Le sens d'une réaction rédox peut être influencé par la formation de complexes

Soit par exemple le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} . En présence d'ions CN^- . Il se forme les complexes $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et $[Fe(CN)_6]^{4-}$



$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{K_{i1}}{K_{i2}} \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{K_{i1}}{K_{i2}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

$$E = E^{\circ'} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \quad \text{avec } E^{\circ'} = E^\circ + 0,06 \log \frac{K_{i1}}{K_{i2}}$$

V.5 Application de l'oxydo-réduction

V.5.1 Classification des couples redox

V.5.1.1 Echelle des potentiels standard

On attribue le potentiel zéro à l'électrode standard à hydrogène (E.S.H)

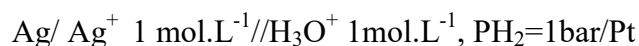
$$E^\circ(\text{E.S.H}) = 0$$

Désormais, il est possible de déterminer tout potentiel d'électrode E_x ; il suffit d'associer cette électrode à l'E.S.H. et de mesurer la différence de potentiel :

$$E = E_x - E_{(\text{E.S.H.})}$$

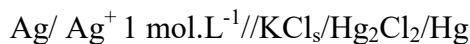
d'où
$$E_x = E + E_{(\text{E.S.H.})}$$

Par exemple, pour mesurer le potentiel standard du couple Ag^+/Ag , on constitue la pile :



On a: $E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - E_{(\text{E.S.H.})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$

La mise en œuvre de l'électrode à hydrogène étant délicate, on préfère utiliser l'électrode au calomel saturée au chlorure de potassium (E.C.S.) et mesurer la f.e.m de la pile;



On a: $E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{E.C.S.})$

D'où: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E + E(\text{E.C.S.})$

Or à 25°C, $E(\text{E.C.S.}) = 0,25\text{V}$

On trouve: $E = 0,55\text{V}$, d'où : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$

V.5.1.2 Prédiction des réactions redox

Considérons une pile à deux compartiments: (1)Pt /ox₁, red₁ // ox₂,red₂/ Pt(2)

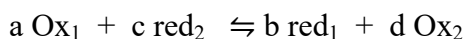
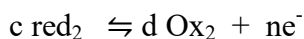
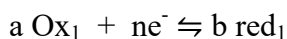
En supposant que $E_1^\circ > E_2^\circ$

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{nF} \log \frac{[\text{ox}_1]^a}{[\text{red}_1]^b}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{nF} \log \frac{[\text{ox}_2]^a}{[\text{red}_2]^b}$$

La pile débite du courant jusqu'à ce que $E_1 = E_2$ d'où $\Delta E = E_1 - E_2 = 0$

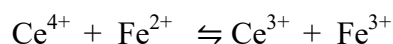
Ox₁ est l'oxydant du couple du potentiel le plus élevé c.à.d que c'est l'oxydant le plus fort. Il réagit avec le réducteur le plus fort donc on a:



La réaction prépondérante est donc celle qui correspond à disparition de l'oxydant et du réducteur les plus forts.

Exemple : pour les couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($E^\circ = 0,78\text{V}$) et $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ($E^\circ = 1,70\text{V}$)

La réaction possible spontanément est

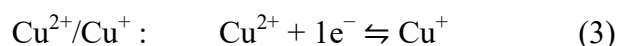
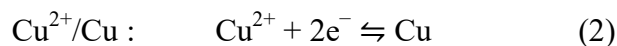
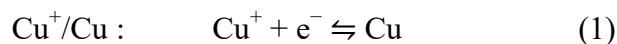


De même $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ se produit spontanément vu que $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$

V.5.2 Relation entre les potentiels de couples redox dépendant

On considère trois espèces d'un même chimique et de degrés d'oxydation différents ; par exemple pour le cuivre, on choisit : Cu, Cu^+ et Cu^{2+}

On peut écrire trois couples redox ;



Ces trois couples ne sont pas indépendants; par exemple, la troisième demi-équation redox est une combinaison linéaire des deux premières:

$$(3) = (2) - (1)$$

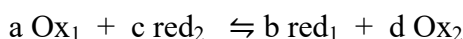
On a donc : $\Delta G_3 = \Delta G_2 - \Delta G_1$

$$\text{Ou : } -n_3 F E_3 = -n_2 F E_2 - (-n_1 F E_1)$$

$$\text{Soit ici : } E_3 = 2E_2 - E_1$$

$$E_1^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52\text{V} \text{ et } E_2^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V} ; \text{ on calcule } E_3^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 2E_2^\circ - E_1^\circ = 0,16\text{V}$$

V.5.3 Détermination de la constante d'équilibre



à l'équilibre $E_1 = E_2 \Rightarrow \Delta E = 0$

$$E_1^\circ + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox_1]^a}{[red_2]^b} = E_2^\circ + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox_2]^a}{[red_1]^b}$$

$$\Rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox_2]^a}{[red_1]^b} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox_1]^a}{[red_2]^b}$$

$$\Rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox_2]^a}{[red_1]^b} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox_1]^a}{[red_2]^b}$$

$$\Rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox_2]^a [red_2]^b}{[red_1]^b [ox_1]^a}$$

$$\Rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{nF} \log K \text{ avec } K = \frac{[ox_2]^a [red_2]^b}{[red_1]^b [ox_1]^a}$$

$$\Rightarrow \log K = \frac{nF(E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT}$$

La réaction est donc d'autant plus complète que l'écart des potentiels normaux est plus important.

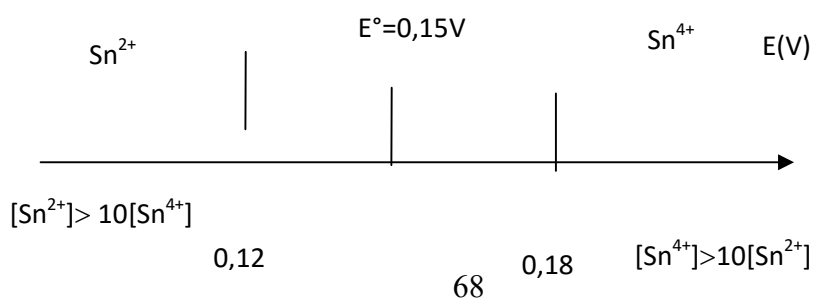
V.6 Les diagrammes d'oxydoréduction

V.6.1 Diagramme de prédominance des espèces

Soit le couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, $E^\circ = 0,15\text{V}$

La formule de Nernst donnée à 25°C : $E = 0,15 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$

Etudions la prépondérance des espèces selon le potentiel de la solution :



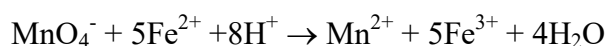
A potentiel élevé, le milieu est oxydant: c'est l'oxydant Sn^{4+} qui prédomine.

A potentiel faible, le milieu est réducteur : c'est le réducteur Sn^{2+} qui prédomine

V.6.2 Titrage redox

Le KMnO_4 est un oxydant fréquemment utilisé pour le dosage des ions ferreux Fe^{2+}

L'équation de dosage est :



Calcul de la constante d'équilibre :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -RT \ln K = -5 F (E^\circ(\text{Mn}) - E^\circ(\text{Fe}))$$

$$\text{Soit } \log K = \frac{5}{0,06} (1,51 - 0,77) = 61,66 \Rightarrow K = 4,65 \cdot 10^{61}$$

	MnO_4^-	$+ 5\text{Fe}^{2+}$	$+ 8\text{H}^+$	$\rightarrow$	Mn^{2+}	$+ 5\text{Fe}^{3+}$	$+ 4\text{H}_2\text{O}$
$V=0$	0	C_0V_0	1		0	0	
$V < V_e$	ε	$C_0V_0 - 5C_1V$	1		C_1V	$5C_1V$	
$V = V_e$	ε	ε	1		C_1V_e	$5C_1V_e$	
$V > V_e$	$C_1(V - V_e)$	ε	1		C_1V_e	$5C_1V_e$	

Point équivalent : l'oxydant permanganate a arraché tous les électrons que pouvait lui céder le réducteur Fe^{2+} : on a l'équation :

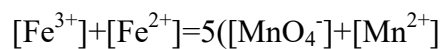
$$C_0V_0 = 5C_1V_e$$

A tout moment du dosage, le potentiel de la solution est donné par l'une des deux formules de Nernst :

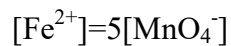
$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \frac{V}{V_e - V}$$

$$V=V_e$$

A l'équivalence : $C_0V_0=5C_1V_e$ soit :



$[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$ il en résulte qu'à l'équivalence :



On a alors:

$$E^\circ(\text{Fe}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + 5(E^\circ(\text{Mn}) + 0,06 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}) =$$

$$E^\circ(\text{Fe}) + 5E^\circ(\text{Mn}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

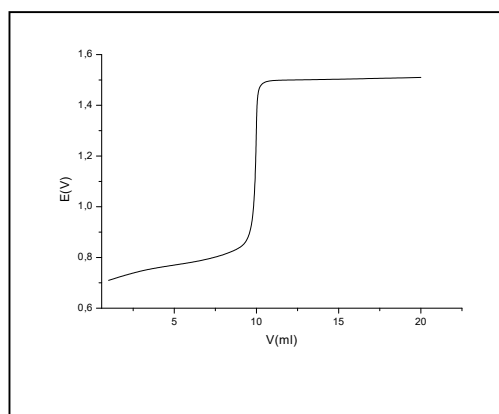
$$5E_e = E^\circ(\text{Fe}) + 5E^\circ(\text{Mn})$$

$$\text{D'où } E_e = \frac{1}{5} (E^\circ(\text{Fe}) + 5E^\circ(\text{Mn})) = 1,39\text{V}$$

$$V > V_e$$

$$E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{C_1(V - V_e)}{C_1V_e} \right) = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{V}{V_e} - 1 \right)$$

Enfin lorsque $V=2V_e$ (double équivalence) $E=E^\circ(\text{Mn})$



Courbe de dosage Fe^{2+} par MnO_4^-

Série TD N°1

Exercice 1

- 1) Calculer le taux de protonation α d'une solution aqueuse à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ de fluorure de sodium [$\text{pK}_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$]. En déduire la concentration des espèces présentes en solution
- 2) Justifier les approximations faites pour le calcul de α . Que devient α lorsque l'on dilue 1000 fois cette solution?

Rép: 1) $\alpha = 3,98 \cdot 10^{-5}$, $[\text{OH}^-] = [\text{HF}] = 3,98 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$; $[\text{F}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[\text{Na}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,51 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, 2) $\alpha' = 3,98 \cdot 10^{-5}$

Exercice 2

Dans une fiole jaugée de 100ml, on introduit 20ml d'une solution aqueuse d'HCl de concentration connue C. On complète à 100mL avec de l'eau distillée. Après agitation le pH de la solution diluée ainsi obtenue est égal à 1,4. Quelle est la concentration C de la solution initiale.

Rép : $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Exercice 3

Calculer le pH des solutions suivantes :

1. HBO_2 : 10^{-3} mol/L $\text{pK}_a = 9,2$
2. HIO_3 : $0,05 \text{ mol/L}$ $\text{pK}_a = 0,80$
3. HF : 10^{-3} mol/L $\text{pK}_a = 3,2$
4. NH_4NO_3 : 10^{-2} mol/L $\text{pK}_a = 9,2$
5. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: $2 \cdot 10^{-1}$ (H_2SO_4 sera considéré comme un diacide fort)

Rép : 1) $\text{pH} = 6,1$; 2) $\text{pH} = 3,27$; 3) $\text{pH} = 5$; 4) $\text{pH} = 5,6$; 5) $\text{pH} = 4,8$

Exercice 4

Le vinaigre vendu dans le commerce est une solution molaire d'acide acétique. On prépare 0,5l d'une solution de ce vinaigre de telle sorte qu'elle ait le même pH que celui d'une solution d'acide chlorhydrique égal à 2,4. $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$

- 1) Quelle est la concentration d'acide chlorhydrique ?
- 2) Quel volume le vinaigre du commerce a-t-on utilisé pour préparer cette solution diluée

Rép : 1) $C_i = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $V_i = 0,445 \text{ L}$

Exercice 5

1. Calculer le pH d'une solution 0,1M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en justifiant les approximations effectuées, $\text{pK}_{a1} = 1,25$; $\text{pK}_{a2} = 4,3$
2. Même question pour une solution d' H_2SO_4 à la concentration C égale à 0,1M $\text{pK}_1 = 0$; $\text{pK}_2 = 1,7$

Rép : 1) $\text{pH} = 1,28$; 2) $\text{pH} = 0,96$

Série TD N°2

Exercice 1

Calculer le pH du mélange de ces solutions

- 1) 50cm³ de HNO₃ à 6,10⁻²M et 100cm³ de HClO₄ à 4,5 10⁻³M
- 2) 100cm³ de HCl à 0,2M et 300cm³ de H₂SO₄ à 0,1M
- 3) 400cm³ de NaOH à 0,2M et 100cm³ de Ca(OH)₂ à 0,1M
- 4) NH₃ à 10⁻²M et NH₄⁺ à 10⁻²M pK_a(NH₄⁺/NH₃)=9,2

Rép: 1)pH=1,64 ; 2)pH=0,7 ; 3)pH=13,3 ; 4)pH=1

Exercice2

- 1) Quel est le pH d'une solution contenant 0,6g d'acide acétique et 0,20g d'hydroxyde de sodium pour 100cm³ ?
- 2) A 100cm³ de la solution précédente, on ajoute 1cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique à 1mol/L. Quel est le pH obtenu

Rép: 1)pH=4,7 ; 2)pH=4,5

Exercice3

Calculer le pH de la solution obtenue en mélangeant :

- 1) 100cm³ d'acide formique à 0,1mol/L et 20cm³ de solution de soude à 0,25mol/L
- 2) 100cm³ d'une solution d'acide formique à 0,1mol/L et 50cm³ d'une solution de soude à 0,25mol/L. pK_a(acide formique)=3,7

Rép : 1)pH=3,7 ; 2)pH=12,22

Exercice 4

Comment Préparer 2,5l d'un tampon (NH₄⁺/NH₃) de pH=9 en partant d'une solution de NH₃ à 2M et de HCl à 1,5M. pK_a(NH₄⁺/NH₃)=9,25

Rép : V_A=1,15L ; V_B=1,35L

Exercice 5

On titre 10cm³ de solution d'acide monochloracétique à 0,1M par l'ammoniac de même titre
Donner la valeur du pH aux points suivants :

-Avant l'introduction de l'ammoniac, à 50% de neutralisation, à la neutralisation, au double de la neutralisation. pK_a(ClCH₂COOH/ClCH₂COO⁻)=2,9; pK_a(NH₄⁺/NH₃)=9,25

Rép: pH=1,95; pH=2,9; pH=6,05; pH=8,9; pH=9,2

Exercice 6

On prépare V = 250, 0 mL de solution en dissolvant n₁ = 5, 00.10⁻² mol d'acide nitreux et n₂ = 8, 00.10⁻² mol de formiate de sodium.

On donne : pK_{a1} = (HNO₂/NO⁻²) = 3, 20 et pK_{a2} = p(HCOOH/HCOO⁻) = 3, 80

- 1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces mises en jeu.
- 2) Écrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante et calculer sa constante.
- 3) Faire un bilan de matière en ne considérant que cette réaction et trouver l'avancement volumique de cette réaction lorsque l'équilibre est atteint.
- 3) Écrire les équations-bilans de toutes autres les réactions susceptibles de se produire. Déterminer leur constante de réaction. Conclure.
- 4) Dédire de ce qui précède les concentrations des différentes espèces. En déduire une valeur approchée du pH de la solution.

Rép : 4) [NO⁻²] = [HCOOH] = 0, 115 mol.L⁻¹ ; [HCOO⁻] = 0, 205 mol.L⁻¹ ; [HNO₂] = 8, 5.10⁻² mol.L⁻¹ ; pH ≈ 4, 05

Série TD N°3

Exercice 1

Dans une solution saturée de fluorure de Baryum, la concentration en ions Ba^{2+} est égale à $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. On demande de calculer la solubilité du fluorure de baryum et la valeur du produit de solubilité de celui-ci. On exprime la solubilité en g/l ; F=19 ; Ba=137

Rép : $S = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $S' = 1,33 \text{ g/L}$; $K_s = 1,76 \cdot 10^{-6}$

Exercice 2

Que se passe-t-il si dans un litre d'une solution à 0,010M en BaCl_2 on ajoute :

1) 10^{-9} mole de K_2SO_4 ?

2) 10^{-8} mole de K_2SO_4 ?

3) 10^{-2} mole de K_2SO_4 ?

On donne $K_s(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$; BaCl_2 et K_2SO_4 sont très soluble. On néglige la variation de volume due à l'addition de K_2SO_4

Rép : 1) BaSO_4 ne précipite pas ; 2) BaSO_4 précipite ; 3) La précipitation est quasi-totale

Exercice3

1) A 50 cm^3 d'une solution aqueuse d'acide acétique, CH_3COOH à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, on ajoute 1g de AgNO_3 . Y-a-t-il précipitation d'acétate d'argent. Données : Masse molaire de $\text{AgNO}_3 = 170 \text{ g/mole}$, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $\text{p}K_a = 4,7$. K_s d'acétate d'argent $= 210^{-3}$

2) Sachant que la solubilité de AgCl est de $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ dans l'eau pure, calculer sa solubilité dans une solution de HCl de concentration 0,1M

3) Pour quelle concentration en Ti^{3+} ; $\text{Ti}(\text{OH})_3$ précipitera à $\text{pH} = 1$. $\text{p}K_s = 44$

Rép : 1) $\text{p} < K_s = 2 \cdot 10^{-3}$ donc pas de précipitation de CH_3COOAg ; 2) $S = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$; 3) $[\text{Ti}^{3+}] = 10^{-5} \text{ mol/L}$

Exercice4

1) Calculer la teneur en chlorure d'argent d'une solution saturée en chlorure d'argent dans l'eau, sachant que ce sel a pour masse molaire M égal à 143 g/mole et pour produit de solubilité $10^{-9,8}$

2) On ajuste le pH à la valeur 2 par addition d'acide chlorhydrique. Quelle est la nouvelle teneur en chlorure d'argent

Rép : $S_1' = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$; $2) S_2' = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$

Exercice 5

Considérons l'iodure d'argent AgI , de $\text{p}K_s$ 15,2 à température usuelle. Une solution contient initialement des ions argent à la concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On y ajoute, progressivement, des ions iodure.

1) Quelle est la particule échangée ? Quel est le donneur ? Quel est l'accepteur ?

2) Quel axe définir pour repérer le domaine d'existence ? Pourquoi parle-t-on de domaine d'existence et non de prédominance ?

3) Quelle est la concentration en I^- lorsque le précipité apparaît ?

4) Qu'observerait-on expérimentalement si la concentration en I^- est inférieure à la valeur calculée ci dessus ? Supérieure à la concentration ci dessus ?

Rép : 1) La particule échangée est I^- , le donneur AgI(s) et l'accepteur Ag^+ , 2) Il faut définir $\text{pI} = -\log([\text{I}^-])$, 3) A l'instant où le précipité apparaît, la concentration en I^- est telle que $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = K_s^0$, donc $[\text{I}^-] = 10^{-15,2} \times 10 = 10^{-14,2} \text{ mol.L}^{-1}$. Alors, $\text{pI} = 14,2$. Si $\text{pI} > 14,2$;

Série TD N°4

Exercice 1

On considère 10 cm³ d'une solution contenant 10⁻³ mol/L de sel ferrique Fe³⁺. On introduit 10⁻² mole d'ions thiocyanate SCN⁻, susceptible de former le complexe [Fe(SCN)]²⁺. Par une mesure de potentiel, on trouve que la concentration des ions Fe³⁺, non complexés, est, à l'équilibre, égale à 8,10⁻⁶ mol/L. En déduire la constante de dissociation K_d et pK_d de ce complexe.

Rép : $K_d = 8 \cdot 10^{-3}$; $pK_d = 2,1$

Exercice 2

1) Calculer la concentration en ions Cu²⁺ libre dans 500 cm³ d'une solution obtenue par dissolution de 0,1 mole de sulfate de cuivre et 2 moles d'ammoniac. On négligera la protonation de l'ammoniac (action de NH₃ sur l'eau)

2) Quelle est la concentration C₂ des solutions aqueuses NH₃ permettant la dissolution complète dans 1 litre de solution de 5,10⁻³ mole de AgCl ? $K_s(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$; $K_d(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+ = 9 \cdot 10^{-8}$

Rép : 1) $[\text{Cu}^{2+}] = 9,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$; 2) $C_i = 0,125 \text{ mol/L}$

Exercice 3

1) Définir pour l'équilibre précédent, la constante conditionnelle de dissociation du complexe CaY²⁻ appelée K'_d. Montrer que K'_d s'exprime en fonction de K_d par la relation : $K'_d = K_d \cdot f(\text{pH})$ ou f(pH) est une fonction du pH que l'on précisera. En déduire la valeur de K'_d pour une solution d'EDTA tamponnée à pH=9: (pK_d=10,7)

2) On ajoute un volume V₁ variable d'une solution de titre C₁ égal à 10⁻¹ M d'EDTA tamponnée à pH égal à 9 à une solution de volume V₂ égal à 200 ml de concentration C₂=10⁻² M. Donner l'allure de la courbe de dosage obtenu en représentant : $\text{pY} = -\log[\text{Y}^{4-}] = f(x)$ pour $0 \leq x \leq 2$ ou x est égal au rapport nombre d'équivalents d'EDTA introduits/nombre d'équivalents d'ions Ca²⁺

Rép : 1) $K'_d = 4,19 \cdot 10^{-10}$; 2) $\text{pY} = -\log C'_2 - \log(x-1)$

Exercice 4

L'acide fluorhydrique donne avec les ions Zr⁴⁺ un complexe de formule ZrF³⁺. A 5 cm³ de solution d'acide fluorhydrique à 2.10⁻¹ mol/L, on ajoute 20 cm³ de Zr⁴⁺ à 5,10⁻² mol/L.

1) Donner la relation simple qui existe entre le pH et pZr de la solution ainsi obtenue

2) Calculer la valeur de ce pH

3) Calculer la valeur de pZr

Données : acide fluorhydrique : pK_a=3,2 ; ZrF³⁺ : pK_d=8,8

Rép : 1) $2\text{pZr} - \text{pH} = 7$; $\text{pH} = 1,4$; $\text{pZr} = 4,2$

Série TD N°5**Exercice 1**

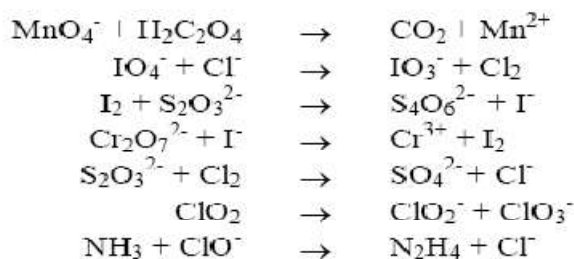
Le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) se transforme en chromate de potassium (K_2CrO_4) en milieu basique. Est-ce une réaction d'oxydoréduction ?

Exercice 2

Equilibrer les demi-équations électroniques correspondant aux couples redox suivants (éventuellement en milieu acide) : I_2/I^- ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$; IO_3^-/I_2 ; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$; $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Exercice 3

Equilibrer les équations des réactions suivantes (éventuellement en milieu acide) :

**Exercice 4**

Donner le nombre d'oxydation des éléments constituant les molécules ou ions suivants : ClO^- , ClO_3^- , NO_2^- , MnO_4^- , PO_4^{3-} , SO_2 , SO_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, acétone, acide acétique, éthanol, éthanal

Exercice 5

Une méthode simple de préparer le dichlore Cl_2 consiste à verser une solution concentrée d'acide chlorhydrique sur des cristaux de permanganate de potassium KMnO_4 . Le manipulateur utilise 25g de KMnO_4 solide et une solution d'acide chlorhydrique concentrée 12M.

- Ecrire les deux demi-équations et l'équation bilan de la réaction observée
- Calculer le volume de la solution acide nécessaire s'il veut employer tout le permanganate
- Quel est le volume de dichlore qu'il peut obtenir
- Quelle sera, dans la solution obtenue, la concentration en ions Mn^{2+}

Exercice 6

On donne à 25°C: $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)=0,62\text{V}$; $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-)=0,54\text{V}$; $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2)=1,19\text{V}$

- Ecrire les demi-équations redox correspondantes
- Calculer $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-)$
- Calculer la constante de dissociation K_d de I_3^-

Références bibliographique

Guernet. Michel ; Chimie analytique: équilibres en solution. Dunod 2004

Zumdahl. Steven S. Chimie des solutions ; De Boeck université 1999

Delcourt. Marie-Odile ;Equilibres chimiques en solution ; De Boeck Université 2001

R.Ouahes, B. Devaller. Chimie générale. OPU-Alger. 1988

Paul Arnaud. Chimie physique : Cours. Dunod. 1998.

Paul Arnaud. Chimie physique : Exercices résolus. Dunod, 1998.

René Didier, Pierre Grécias. Chimie Sup. MPSI et PTSI, Tec&Doc, Lavoisier, 1995.

Pierre Grécias, Vincent Tejedor. Chimie MPSI PTSI. Méthodes & Annales. Tec&Doc. Lavoisier. 2009.

Thierry Finot (dir.). Physique Chimie PTSI. Prépas Sciences. Ellipses. 2009

Kotz. Treichel Jr.. Chimie des solutions. de Boeck. 2006.

Kotz. Treichel Jr.. Chimie générale. de Boeck. 2006.

Atkins. Jones. Principes de chimie. de Boeck. 2008.

McQuarrie. Rock. Chimie générale. de Boeck. 2007.

<http://philippe.ribiere.pagesperso-orange.fr>

<http://chimie analytique.fr>

<http://chimie des solution.fr>

G. Charlot : Chimie analytique générale Tome III. Masson

Eric Fabritius : La réaction chimique Tome II. Les solutions aqueuses ; ellipses